



Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Tommi Kivelä

SYÖTTÖMUUTOSTEN VAIKUTUS KRAKKAUSPROSESSIN TASEISIIN

Kemian, bio- ja materiaalitekniikan maisteriohjelma
Pääaine: Chemical Engineering

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin
tutkintoa varten Espoossa 6.9.2017.

Valvoja

Professori Ville Alopaeus

Ohjaajat

TkT Meri Hovi
TkT Sonja Kouva

Tekijä Tommi Kivelä

Työn nimi SYÖTTÖMUUTOSTEN VAIKUTUS KRAKKAUSPROSESSIN TASEISIIN

Koulutusohjelma The Master's Programme in Chemical, Biochemical and Materials Engineering

Pääaine Chemical Engineering

Työn valvoja Professori Ville Alopaeus

Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t) TkT Meri Hovi ja TkT Sonja Kouva

Päivämäärä 06.09.2017

Sivumäärä 74+3

Kieli Suomi

Tiivistelmä

Tutkimuskohteena oli tuotantolinjan krakkausprosessin tuotejakeiden massavirtauksien muutos krakkauksen syöttöä muutettaessa. Koeajojen tarkoituksena oli saada lisätietoa poikkeavan syöttöaineen soveltuvuudesta prosessiin ja sen vaikutuksesta krakkausprosessin taseisiin.

Krakkausprosessit ovat hyvin tärkeä osa öljynjalostusprosessia, joissa öljynjalostuksen raskaampia jakeita voidaan pilkkoa kevyemmiksi ja arvokkaammiksi jakeiksi. Kirjallisuusosassa esitellään öljynjalostus lyhyesti ja kerrotaan tarkemmin kahdesta krakkausprosessista, jotka ovat leijukatalyyttinen krakkaus ja vetykrakkaus. Kirjallisuusosan lopussa on esitetty yhteenvetona krakkausmenetelmävertailu.

Työn soveltavassa osassa tarkasteltiin koeajojen taseita prosessista otettujen näytteiden sekä prosessin mittausdatojen perusteella. Tarkastelua tehtäessä huomattiin, että kaksi ylimääräistä syöttöä, jotka syötettiin prosessiin krakkausreaktorin jälkeen, vaikuttivat merkittävästi krakkauksen syötöstä muodostuvien tuotejakeiden massavirtauksien suuruuksiin. Tästä syystä soveltavassa osuudessa yritettiin selvittää näiden ylimääräisten öljypohjaisten syöttöjen koostumusta, jotta voitaisiin tehdä tarkempi arvio syöttömuutoksen krakkautuvuudesta. Valitettavasti tarkkaa arviota lisäsyöttöjen koostumuksista ei tarkastelulla pystytty tekemään ja huomattiin, että suurimman epävarmuuden tuotejakeiden suuruuteen aiheuttavat juuri lisäsyöttöjen koostumus. Lisäsyöttöjen koostumusta yritettiin selvittää krakkauksen syötön ja tuotteiden vedyn ja hiilen suhteella, rikkitaseella, happitaseella sekä Aspen-simulaatio-ohjelmalla. Lopuksi vertailtiin vielä tuotteiden tislauksikäyriä tuotejakeiden tarkemman koostumuksen arvioimiseksi.

Prosessin massavirtauksia, paineita ja lämpötiloja tarkasteltaessa havaittiin, että syöttömuutuskoeajo vastasi varsin hyvin kahta muuta tavanomaisella öljösyötöllä tehtyä koeajoa, eli näiltä osin syöttömuutos vaikutti soveltuvalta krakkausprosessiin. Tuotteiden tislauksikäyrätarkastelulla havaittu muodostuva pohjaöljytuotteen pienempi määrä syöttömuutuskoeajossa antoi myös olettaa, että syöttömuutos saattaisi krakkautua hieman helpommin kuin vertailussa mukana olleet prosessille tavanomaiset öljösyötöt.

Avainsanat krakkaus, syöttömuutos, tase, tuotanto

Author Tommi Kivelä

Title of thesis CHANGES IN FEED AND ITS EFFECT ON THE CRACKING PROCESS
BALANCES

Degree programme The Master's Programme in Chemical, Biochemical and Materials
Engineering

Major Chemical Engineering

Thesis supervisor Professor Ville Alopaeus

Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s) D.Sc (Tech) Meri Hovi and D.Sc (Tech) Sonja
Kouva

Date 06.09.2017

Number of pages 74+3

Language Finnish

Abstract

The interest of this Master's Thesis was to study the impact of a different cracker feed to the mass balances of a cracking process. The aim for the production line test runs was to evaluate the suitability of the different feed to the cracking process and compare the results with two test runs with typical feeds.

Cracking processes are one of the most valuable processes in oil refining. With cracking process, the heavier feeds can be converted into lighter, more valuable products. The literature part of this Thesis contains a short introduction to oil refining and a more in-depth introduction of two cracking processes, which were Fluid Catalytic Cracking and Hydrocracking. The literature part ends with a comparison of three different cracking processes.

In the experimental part, the measurement data and analysed samples from the production line were used to study the behaviour of the product distribution. It was found out that the cracking product mass flows were significantly affected by two additional feeds that were fed to the process after the cracking unit. They also caused the most significant uncertainties in the interpretation of the results. The Thesis focuses on finding out the composition of these two additional feeds. The composition of the additional feeds were studied by the ratio of hydrogen and carbon in the cracker feed and products, the balance of sulfur and oxygen between the cracker feed and the products and by simulation with Aspen Process Optimization software. Also the distillation curves of the products were examined to see if there were any changes in the product fraction compositions between the test runs. Unfortunately, accurate conclusions for the compositions of additional feeds could not be made.

The mass flows, temperatures and pressures did not vary significantly between the different feed and the typical feeds and by taking into account only these variables, the different feed seems to be suitable for the process. The product distillation curve study showed that there was less residue with the different feed and this may suggest that the different feeds conversion in the cracker is higher.

Keywords cracking, change in feed composition, material balance, production

Alkusanat

Tämä diplomityö on tehty Nesteen Tutkimus- ja kehitysyksikön Pilottutkimus-ryhmässä vuonna 2017.

Työn valvojana toimi professori Ville Alopaeus ja ohjaajina toimivat TkT Meri Hovi ja TkT Sonja Kouva. Haluan kiittää heitä tuesta ja hyvistä, asiantuntevista neuvoista, joita olen diplomityötä tehdessä saanut. Haluan kiittää myös esimiestäni TkT Aarne Sundbergia tämän mahdollisuuden antamisesta ja luottamuksesta. Lisäksi haluan kiittää tuotannon asiantuntemuksesta Heikki Aaltosta (Business Development Manager), käyttöinsinööri Juha Ahvenlampea ja operaattori Riku Ruotsalaista.

Suuri kiitos vanhemmilleni ja sisaruksilleni kaikesta antamastanne tuesta. Sydämellinen kiitos myös Jennylle siitä, että olet kannustamassa, tukena ja turvana, kaikessa mitä teen.

Porvoossa 6.9.2017

Tommi Kivelä

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	
Abstract	
Alkusanat	
Sisällysluettelo	
Symbolit	
Lyhenteet	
1 Johdanto	1
KIRJALLISUUSOSA	3
2 Taselaskenta	4
3 Raakaöljy	5
4 Raakaöljyn jalostus, raakaöljyn tislauk ja tyhjötislaus	6
4.1 Tyhjökaasuöljy (VGO)	10
5 Krakkauksen historiaa	11
6 Leijukatalyyttinen krakkaus (FCC)	13
7 FCC:n toimintaperiaate	14
7.1 FCC:n reaktiot	16
7.1.1 Terminen krakkautuminen	16
7.1.2 Katalyyttinen krakkautuminen	17
7.2 FCC:n katalyytit	18
7.3 FCC:n syötön koostumus	20
7.4 FCC:n tuotteen koostumus	22
8 Vetykrakkaus	24
8.1 Vetykrakkauksen reaktiot	25
8.2 Vetykrakkauksen katalyytit	27
8.3 Vetykrakkauksen prosessityyppejä	28
8.4 Vetykrakkauksen syötön koostumus	30
8.5 Vetykrakkauksen tuotteen koostumus	31
9 Krakkausmenetelmävertailu	34
SOVELTAVA OSA	37
10 Syöttömuutosten vaikutus krakkausprosessin taseisiin	38
10.1 Tutkimuskohde	38
10.2 Virtausmittausten selvitys	39
10.3 Tasealueen määrittely	40
10.4 Massavirtaukset	42
11 Lisäsyöttöjen 1 ja 2 jakeiden vaikutuksen arvioiminen	44
11.1 Vedyn, hiilen, hapen ja rikin massaosuudet näytteissä	44
11.2 Vedyn, hiilen, hapen ja rikin massavirtaukset tuoresyötössä ja tuotteissa	45
11.3 Lisäsyöttöjen 1 ja 2 massavirtausten osuuksien arviointi tuotejakeissa	45
11.3.1 Aspen Plus -tarkastelu lisäsyötölle 2	47
11.3.2 Lisäsyötön 1 koostumuksen arviointi	50
11.4 Rikki- ja happitase	53
11.5 Tislauskäyrätarkastelu	55
12 Virhetarkastelu	58
12.1 Suurin muutos bensiinijakeessa lisäsyöttöjen 1 ja 2 koostumuksesta johtuen	58
12.2 Virhearviointi kokonaisdifferentiaalilla	59

13	Tulokset ja tulosten tarkastelu.....	65
14	Johtopäätökset.....	68
15	Jatkotutkimusehdotukset.....	70

Liitteet:

Liite 1. Taulukoidut massavirtausmittauksesta ja analyyseistä johtuvat suhteelliset virheet massavirtauksiin.

Liite 2. Kuvat joissa on esitetty virhe tuotteista puuttuvan rikin ja hapen määrälle koeajossa, jossa on suurin virhe.

Symbolit

m_i	Aineen i massa [kg]
Δm_i	Aineen i massan virhe/epävarmuus [kg]
M_i	Aineen i moolimassa [kg/kmol] tai [g/mol]
m_i -%	Aineen i massaprosentti
\dot{m}_i	Aineen i massavirta [kg/h] tai [t/h]
$\Delta \dot{m}_i$	Aineen i massavirran virhe/epävarmuus [kg/h] tai [t/h]
n_i	Aineen i ainemäärä [mol] tai [kmol]
x_i, y_i ja z_i	Komponentin i massaosuus
Δx_i	Komponentin i massaosuuden virhe/epävarmuus

Lyhenteet

AGO	Raakaöljyn tislauksen kaasuöljy, <i>Atmospheric Gas Oil</i>
AR	Raakaöljyn tislauksen pohja, <i>Atmospheric Residue</i>
BE	Bensiini
BEK	Kevytbensiini
CAT	Katalyyttipedin keskimääräinen lämpötila, <i>Catalyst Average Temperature</i>
DAO	Deasfaltoitu öljy, <i>Deasphalted Oil</i>
ETBE	Etyylitertiääributyylieetteri
FCC	Leijukatalyyttinen krakkaus, <i>Fluid Catalytic Cracking</i>
HAGO	Raskas raakaöljyn tislauksen kaasuöljy, <i>Heavy Atmospheric Gas Oil</i>
HCO	Raskas kiertoöljy, <i>Heavy Cycle Oil</i>
HDS	Vetykäsittely, <i>Hydrodesulfurization</i>
HGO	Raskas kaasuöljy, <i>Heavy Gas Oil</i>
HOC	FCC:hen perustuva raskaan jakeen krakkausmenetelmä, <i>Heavy Oil Cracking</i>
KA	Kaasuöljy
KAK	Kevyt kaasuöljy
KTO	Kaasujen talteenotto
KÖ	Kiertoöljy
LAGA	Kevyt raakaöljyn tislauksen kaasuöljy, <i>Light Atmospheric Gas Oil</i>
LCO	Kevyt kiertoöljy, <i>Light Cycle Oil</i>
LGO	Kevyt kaasuöljy, <i>Light Gas Oil</i>
MTBE	Mettyylitertiääributyylieetteri
NK	Nestekaasu
PE	Petroli
PI-kaavio	Putkitus- ja instrumentointikaavio
PK	Polttokaasu
RCC	FCC:hen perustuva raskaan jakeen krakkausmenetelmä, <i>Residue Catalytic Cracking</i>

RFCC	FCC:hen perustuva raskaan jakeen krakkausmenetelmä, <i>Residue Fluid Catalytic Cracking</i>
TA	Kiehuma-alueen alaraja, tislauksen alku
TAME	Tertiääriamyyylimetyylieetteri
TBP-tislauskäyrä	Öljynäytteen tislauskäyrä, <i>True Boiling Point</i>
TCC	Lämpökatalyyttinen krakkaus, <i>Thermoform Catalytic Cracking</i>
TL	Kiehuma-alueen yläraja, tislauksen loppu
VGO	Tyhjökaasuöljy, <i>Vacuum Gas Oil</i>
VR	Vakuumitislauksen pohja, <i>Vacuum Residue</i>
ÖP	Pohjaöljy

1 Johdanto

Öljynjalostus on kehittynyt paljon vuosien saatossa ja krakkausprosessit ovat muodostuneet yhdeksi tärkeimmistä öljynjalostuksen prosessinosista esimerkiksi bensiini- ja dieseljakeiden valmistuksessa. Krakkausprosesseissa öljynjalostuksen raskaita jakeita, kuten esimerkiksi vakuumitislauksen kaasuöljyä voidaan muuntaa kevyemmiksi ja arvokkaammiksi jakeiksi. [1]

Uusien syöttövaihtoehtojen merkitys öljynjalostuksessa perinteisten syöttöjen rinnalla on kasvanut mandaattien, standardien ja suositusten myötä. Tämä on nostanut mielenkiintoa myös uusien syöttöaineiden (mukaan lukien jätteiden, *Co-processing*) tutkimukselle ja niiden osuus polttoaineissa tulee ennusteiden mukaan kasvamaan. [2]

Tämän diplomityön kirjallisuusosassa esitellään taselaskennan perusteita, esitellään öljynjalostusprosessi lyhyesti ja keskitytään kahteen öljynjalostuksen kannalta tärkeään krakkausprosessiin, jotka ovat leijukatalyyttinen krakkaus ja vetykrakkaus. Kirjallisuusosan lopussa on krakkausmenetelmävertailu.

Diplomityö oli osa projektia, jossa tutkittiin syöttömuutosta kolmella tuotannon koeajolla. Niistä kaksi oli niin sanottuja referenssikoeajoja ja yksi ajo suoritettiin syöttöaineella, jolla oli krakkausyksikön kannalta poikkeava koostumus. Diplomityössä tarkasteltiin syöttömuutoksen vaikutusta krakkausprosessin taseisiin ja tuotteiden massavirtauksiin käyttämällä koeajoista analysoituja näytteitä, sekä prosessin instrumenttien tallentamaa mittausdataa.

Tasealue rajattiin siten että tasealueelle meni kolme syöttöä: tuoresyöttö ja kaksi muuta öljypohjaista syöttöä. Tuotepuolelta rajausta tehtiin siten, että huomioitiin krakkauksessa muodostuva koksi, krakkausreaktorin jälkeisestä jakotislauksesta saatavat petroli, kevyt kaasuöljy, kaasuöljy sekä pohjaöljy, kun taas polttokaasu, nestekaasu ja bensiini rajattiin hieman kauempaa kaasujen jatkokäsittelyn puolelta. Alueella oli myös höyrösyöttöjä ja vedenpoistoa, mutta niiden osuutta tarkasteltiin erikseen.

Diplomityö keskittyy pääasiassa kahden ylimääräisen öljypohjaisen syötön koostumuksen selvittämiseen, sillä näiden koostumus aiheuttaa suurimman epävarmuuden syöttömuutoksen tulosten tulkinnassa. Näiden kahden syötön koostumuksen arvioinnissa käytettiin syötön ja tuotteiden vety-hiili-suhteen arviointia, rikki- ja happitasearviointia sekä Aspen-simulaatio-ohjelmaa. Tuotefakeille suoritettiin myös tislauksikäyräanalyysi tuotefakeiden koostumuksen koeajokohtaisten eroavaisuuksien selvittämiseksi.

KIRJALLISUUSOSA

2 Taselaskenta

Materiaalitaseiden laskenta perustuu aineen häviämättömyyden lakiin. Rajattuun prosessin osaan sisään tulevan aineen massa $m_{sisään}$ on yhtä suuri kuin prosessin osasta lähtevä aineen massan m_{ulos} ja sinne kertyneen aineen massan $m_{kertynyt}$ summa (yhtälö 1). [3 - 6]

$$m_{sisään} = m_{ulos} + m_{kertynyt} \quad (1)$$

Jos oletetaan vielä, että rajattu prosessin osa on tasapainotilassa ("steady state") eli systeemin ei kerry ainetta niin yhtälö 1 supistuu vielä yksinkertaisemmaksi (yhtälö 2). Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että jos kertymistä ei tapahdu, tasapainotilassa olevalle rajatulle prosessin osalle tulevat ja lähtevät massavirtaukset ovat yhtä suuret. Massataseiden laskennassa tulee huomioida, tapahtuuko prosessin osassa jotakin ajasta riippuvaa muutosta, sillä tällöin ei voida välttämättä käyttää "steady state" -oletusta. [3 - 6]

$$m_{sisään} = m_{ulos} \quad (2)$$

Laskutoimituksia voidaan helpottaa rajaamalla systeemi pienempiin osiin ja miettimällä, mitkä osat rajataan massataseen ulkopuolelle. Yleissääntönä voidaan sanoa, että jos on mahdollista, niin monimutkaisilla prosesseilla rajausta kannattaa ensiksi tehdä koko prosessin yli. Prosessin piirtäminen lohkokaaavioksi saattaa helpottaa rajausten tekemistä. Tämän jälkeen prosessi kannattaa jakaa pienempiin osiin ja ratkaista osat erikseen. Rajaukset kannattaa tehdä niin, että tuntemattomien muuttujien määrä jää minimiin. Mikäli prosessi sisältää kierrätysvirtoja, kannattaa ne yrittää jättää kokonaisuudessaan taselaskennan rajausalueen sisä- tai ulkopuolelle. [4]

3 Raakaöljy

Raakaöljy on koostumukseltaan monimutkainen öljynjalostuksen raaka-aine, joka on muodostunut miljoonien vuosien saatossa orgaanisen materiaalin, kuten esimerkiksi kasvien ja kuolleiden eläinten sedimentoituneista jäänteistä lämmön ja paineen vaikutuksesta [7]. Raakaöljy ei ole tasalaatuista vaan sen fysikaalisissa ja kemiallisissa ominaisuuksissa on vaihtelua. Ominaisuudet vaihtelevat esimerkiksi öljyn iän ja öljylähteen sijainnin mukaan, mutta vaihtelua saattaa esiintyä jopa saman lähteen toimituserissä. [1, 8] Raakaöljyä voidaan luokitella usealla tavalla sen ominaisuuksien perusteella. Karkeasti raakaöljy voidaan jakaa raskaaseen ja kevyeen raakaöljyyn sen tiheyden mukaan [1], makeaan ("sweet crude oil") ja happamaan ("sour crude oil") sen rikkipitoisuuden mukaan [9] sekä eri luokitteluryhmiin raakaöljyn sisältämien hiilivety-yhdisteiden pitoisuuksien mukaan [10]. Myös vedyn ja hiilen suhteessa on vaihtelua eri raakaöljyjen välillä [11].

Raakaöljy koostuu pääasiallisesti orgaanisista yhdisteistä, joista tärkeimpiä ovat hiilivedyt. Nämä voidaan jakaa karkeasti tyydyttymättömiin (olefiinit), tyydyttyneisiin (parafiinit), rengasrakenteisiin (kuten sykloalkaanit) ja aromaattisiin hiilivetyihin. Hiilivetyjen lisäksi raakaöljy sisältää mm. suoloja, rikkiä, happea, typpeä, organometallisia yhdisteitä, asfalteeneja sekä hartseja. [1] Keskimääräinen aromaattisten yhdisteiden osuus raakaöljyssä on 50 %, mutta sekin voi vaihdella 25 – 75 % välillä [12].

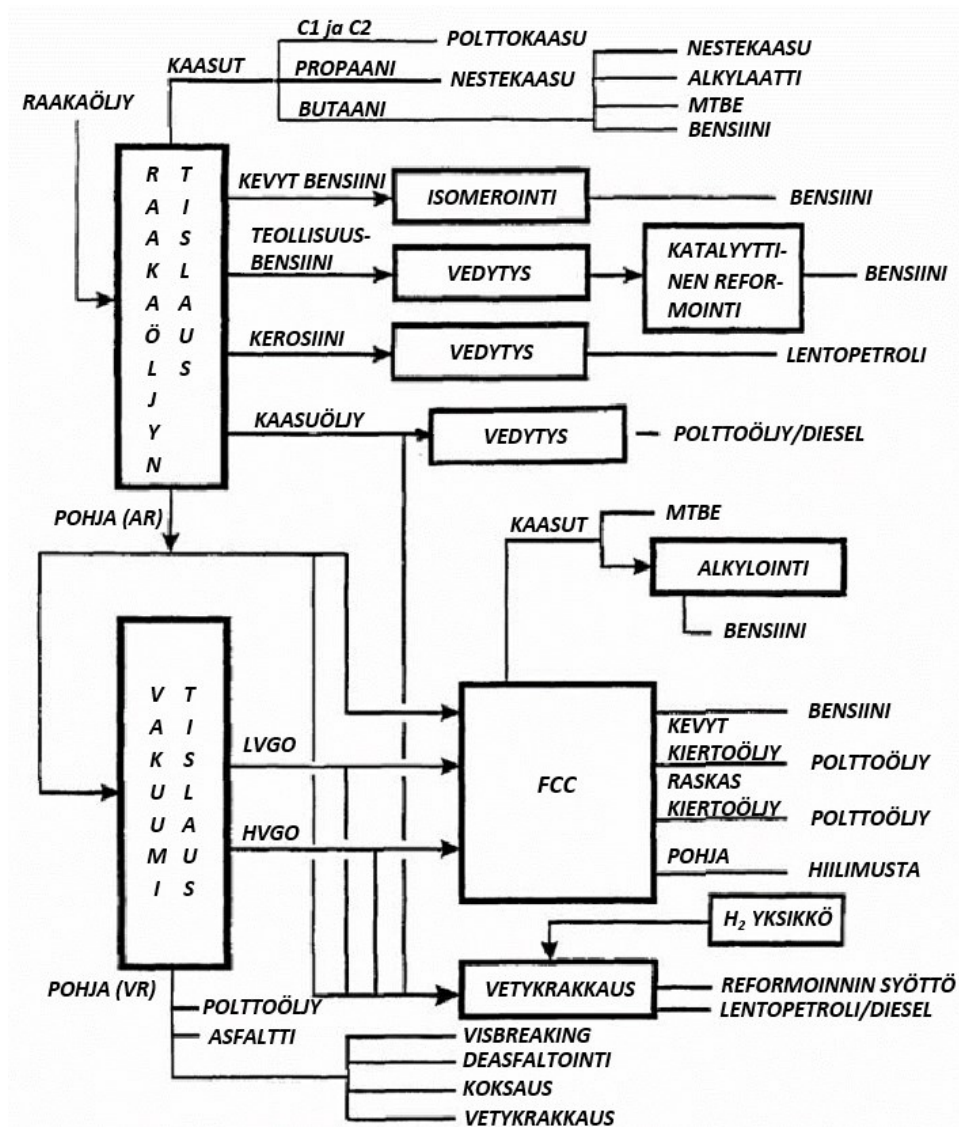
4 Raakaöljyn jalostus, raakaöljyn tislaus ja tyhjötislaus

Raakaöljyn koostumuksella on suuri merkitys jalostusprosessissa. Raakaöljyn ominaisuuksien ja halutun tuotejakauman perusteella voidaan määritellä, minkä tyyppisistä prosessin osista prosessi muodostetaan, mitä eri menetelmiä tullaan käyttämään tai mille olemassa olevalle tuotantolinjalle öljy syötetään. [1, 10]

Raakaöljyn jalostusprosessi on muuttunut aikojen saatossa. Siihen on vaikuttanut mm. lisääntyvä tarve bensiini- ja dieselluokan jakeille, ympäristö-, laatu- ja kustannusvaatimukset, kehittyvä tekniikka ja vaihtoehtoisten syöttöjen käyttäminen. Nykyaikainen jalostusprosessi on joustava ja pystyy käyttämään tehokkaasti hyödyksi myös raskaimmat jakeet. Jalostusprosessi koostuu useasta erilaisesta prosessointityypistä, joita on listattu taulukkoon 1. Kuvassa 1 on esitetty yksinkertaistettu öljynjalostusprosessi, mutta eri jalostusprosessien välillä on eroa varsinkin raskaiden jakeiden käsittelyssä. [1, 13]

Taulukko 1. Esimerkkejä öljynjalostuksessa käytetyistä prosesseista. [1]

<i>Molekyyliarakenteen muuttamiseen perustuvia menetelmiä</i>		
Ominaisuuksia		
parantavia menetelmiä	Katalyyttisiä krakkausmenetelmiä	Termisiä krakkausmenetelmiä
Katalyyttinen reformointi	Vetykrakkaus	”Visbreaking”
Isomerointi	Leijukatalyyttinen krakkaus (FCC)	Koksaus
Alkylointi		Höyrykrakkaus
Eettereiden valmistus		
Oligomerointi		
Höyryreformointi		
Vedytys		
Erotusmenetelmiä	Päästöjen käsittelymenetelmiä	Viimeistelymenetelmiä
Tislaus	Rikin talteenotto	Vedytys
Absorptio	Savukaasujen käsittely	Merkaptaanien poisto
Uutto	Jäteveden käsittely	
Kiteytys		
Adsorptio		



Kuva 1. Yksinkertaistettu esimerkki raakaöljyn jalostusprosessista ja sen tuotteista. [12]

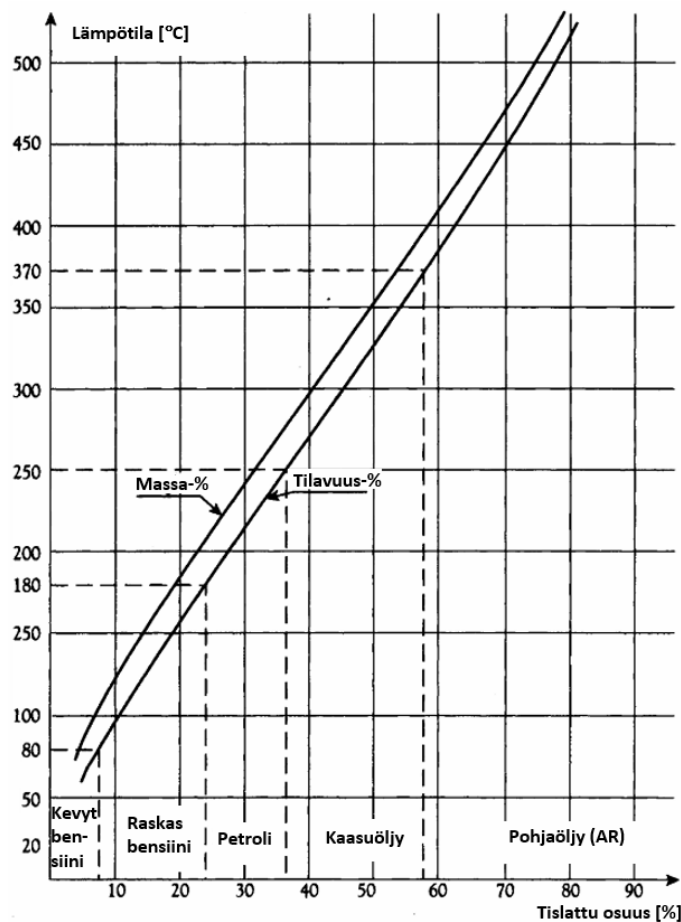
Ensimmäinen merkittävä raakaöljyn jalostusprosessin osa on raakaöljyn tislauk. Ennen raakaöljyn tislaukta on syötöstä poistettu suoloja kuten natrium-, magnesium- ja kalsiumklorideja sekä kiintoainetta ja vettä. Ilman esikäsitteilyä nämä ylimääräiset ainesosat aiheuttaisivat ongelmia prosessissa. [1, 13, 14, 15]

Raakaöljyn tislauk jakaa raakaöljyn jakeisiin jatkokäsitteilyä varten. Jatkokäsitteily riippuu tuotteiden ominaisuuksista ja siinä huomioidaan jalostuksen lopputuotteiden vaaditut ominaisuudet ja halutut saannot [10]. Raakaöljyn tislaimen jakeet, jakeiden sisältämät keskimääräiset hiiliketjujen pituudet ja jakeiden nimitykset vaihtelevat hieman

jalostusprosessin mukaan, mutta yksi tapa nimetä raakaöljyn tislauksen tisleet kevyimmästä raskaampaan on:

- polttokaasu
- nestekaasu ja bensiinit
- petroli
- kevyt kaasuöljy (light gas oil, LGO, light atmospheric gas oil, LAGO)
- raskas kaasuöljy (heavy gas oil, HGO, heavy atmospheric gas oil, HAGO)
- pohjaöljy (atmospheric residue, AR). [16]

Raakaöljyä tislaamalla voidaan määritellä tislauksen ominaiskäyrä, TBP-tislauskäyrä (True Boiling Point). Tislauskäyrästä voidaan päätellä raakaöljystä saatavien tislusjakeiden suuruudet. Kuvassa 2 on esitetty kevyen raakaöljyn TBP -tislauskäyrä. [1]



Kuva 2. Kevyen raakaöljyn TBP-tislauskäyrä ja tislusjakeiden osuudet. [1]

Jos raakaöljyn tislauksessa nostetaan lämpötilaa liikaa, saattaa se johtaa pitkien molekyylien hajoamiseen lämmön vaikutuksesta (terminen krakkautuminen). Tästä syystä pohjaöljy johdetaan raakaöljyn tislauksen jälkeen yleensä kapasiteetiltaan 50 – 70 % pienempään vakuumitislaukseen (ts. tyhjötislaukseen), joka sallii pohjan kiehuttamisen pienemmässä lämpötilassa [15, 16].

Suurin osa raakaöljyn epäpuhtauksista konsentroituu vakuumitislauksen pohjatuotteisiin. Näitä epäpuhtauksia ovat mm. metallit, suolat, rikki, typpi ja asfalteenit. [1] Vakuumikolonniin saatavien jakeiden koostumus riippuu siitä, onko jatkoprosessi optimoitu voiteluöljyn valmistukseen vai tyhjökaasuöljyn tuotannolle (vacuum gas oil, VGO) [10, 15]. Vakuumitislauksen pohjaa (vacuum residue, VR) käytetään mm. asfaltin valmistuksessa tai syöttönä krakkausprosesseihin. [1] Vakuumitislauksen pohjasta saadaan poistettua deasfaloitintiprosessilla asfalteenia ja siihen sitoutuneita epäpuhtauksia, kuten rikkiä sekä metalleja. Deasfaloitintiprosessin tuotetta, deasfaloitua öljyä, kutsutaan lyhenteellä DAO (deasphalted oil). [13, 15]

Taulukossa 2 on esitetty raakaöljyn tislauksen ja vakuumitislauksen jakeiden kiehumat alueet ja siinä käytetään öljynjalostukselle tyypillistä hiiliatomien lukumäärää jakeen molekyyliä. Jakeiden kiehumat alueet vaihtelevat hieman lähteestä riippuen.

Taulukko 2. Raakaöljyn jakeet. [12]

Jae	Keskimääräinen hiiliatomien lkm.	Kiehumat-alue [°C]
Kaasut	C1 - C4	-160 - 0
Kevyt teollisuusbenssiini	C5 - C6	25 - 90
Raskas teollisuusbenssiini	C6 - C10	85 - 190
Petroli	C9 - C15	160 - 275
Kevyt kaasuöljy (ilmanpainetislaus)	C13 - C18	250 - 340
Raskas kaasuöljy (ilmanpainetislaus)	C16 - C25	315 - 410
VGO	C22 - C45	370 - 575
Vakuumitislauksen pohjaöljy	C40+	> 500, >565

4.1 Tyhjökaasuöljy (VGO)

Vakuumitislauksesta saatavaa kaasuöljyä kutsutaan tyhjökaasuöljyksi. Se ei ole suoraanaisesti myyntikelpoinen tuote ja siksi se siirretään öljynjalostusprosessissa jatkokäsittely-yksiköihin. [17, 18] Se on hyvin tärkeä katalyyttisen krakkauksen ja vetykrakkauksen syöttö [19, 20]. Tyhjökaasuöljyjakeen kiehumaa-alue ilmanpaineessa vaihtelee hieman lähteen mukaan 300 °C:sta aina 600 °C:seen [12, 17, 19, 20] ja siinä on raakaöljysyötön mukana tulleita epäpuhtauksia kuten rikki- ja typpiyhdisteitä, asfalteeneja ja pieniä määriä metalleja [20]. Tyhjökaasuöljyllä on hieman korkeampi tiheys ja rikkipitoisuus kuin raakaöljyn tislauksen kaasuöljyllä, mikä on osaltaan nähtävissä jo kiehumaa-alue eroista [19]. Taulukossa 3 on verrattu raakaöljyntislauksen kaasuöljyä (atmospheric gas oil, AGO) ja VGO:ta ja taulukossa 4 on esitetty VGO:n tyypillinen koostumus.

Taulukko 3. Raakaöljyn tislauksen ja vakuumitislauksen kaasuöljyjen eroavaisuuksia. [19]

Ominaisuus	Raakaöljyn tislauksen kaasuöljy (AGO)	Tyhjökaasuöljy (VGO)
Tiheys 15 °C [kg/dm ³]	0,832	0,876
Vetyä [m-%]	13,7	13,0
Aromaatteja [m-%]	24,0	28,0
Kiehumaa-alue [°C]	232 - 327	299 - 538

Taulukko 4. Tyhjökaasuöljyn yleisiä ominaisuuksia [20].

Tyhjökaasuöljyn ominaisuuksia	
Rikki [m-%]	0,1 - 5
Typpi [ppm]	200 - 3000
Parafiinit ja sykloalkaanit [m-%]	30 - 60
Aromaattiset yhdisteet [m-%]	30 - 70
Hartsit [m-%]	1,0 - 15
Asfalteenit [ppm]	20 - 1000
Metallit [ppm]	0 - 10

5 Krakkauksen historiaa

Krakkaus on öljynjalostuksessa käytetty prosessi, jossa suuremman molekyyliainon omaavat molekyylit pilkotaan pienemmiksi molekyyleiksi pääasiallisesti hiiliatomien välisiä sidoksia katkaisemalla. Krakkaus voidaan suorittaa joko katalyytin avustuksella tai pelkästään lämpötilaa nostamalla (terminen krakkaus). [21]

Ensimmäiset krakkausmenetelmät olivat pääasiassa lämpöön perustuvia (terminen krakkaus), joille oli tyypillistä huono selektiivisyys ja krakkaussaanto sekä korkea lämpötila ja paine. Katalyyttisten menetelmien kehittämisen käynnisti havainto metallien ja metallioksidien vaikutuksesta krakkauksen selektiivisyyteen. [22] Katalyyttien käyttäminen krakkauksessa tuli ajankohtaiseksi ja ensimmäinen teollinen katalyyttinen krakkausprosessi otettiin käyttöön vuonna 1936 Yhdysvalloissa [20, 22]. Tähän aikaan katalyytit oli asetettu kiintopatjareaktoreihin, joita käytettiin sykleissä. Nämä prosessit vaativat kuitenkin huomattavat määrät katalyyttiä eivätkä olleet energiatehokkaita. [20]

Toisen maailmansodan aikoihin tarve polttoaineille lisääntyi, mikä johti spesifimpien ja selektiivisempien katalyyttisten krakkausmenetelmien kehittämiseen. Vuosina 1945 – 1970 öljynjalostuksella oli suuri merkitys toisessa maailmansodassa tappioita kokeneiden valtioiden jälleenrakentamisessa Euroopassa ja Aasiassa. Uusia katalyyttejä kehiteltiin ja vety otettiin käyttöön useissa öljynjalostuksen prosesseissa, kuten rikinpoistossa (hydrodesulfurization, HDS), isomeroinnissa ja vetykrakkauksessa. [22]

1973 – 1990 välisinä vuosina raakaöljyn hinnannousuissa ja öljykriisissä kuluttajat korvasivat öljytuotteita muilla tuotteilla ja säännöstelivät energiankulutustaan. Samaan aikaan tapahtui myös muutoksia tuotejakeiden osuuksien kysynnässä. Monien muiden prosessiin kohdistuvien muutosten lisäksi tarve raskaiden jakeiden käsittelylle kevyemmiksi ja arvokkaammiksi jakeiksi kasvoi. Tämä puolestaan lisäsi krakkereiden ja krakattujen komponenttien jatkokäsittelyn tarvetta jalostamoilla. [22]

Nykypäivänä katalyyttinen krakkaus ja vetykrakkaus ovat korvanneet termisiä krakkausmenetelmiä. Termistä krakkausta, kuten koksauksia ja ”visbreaking”, käytetään

kuitenkin vielä jonkin verran esimerkiksi kaikkein raskaimpien jakeiden käsittelyssä. [1, 13, 15, 22] Katalyyttisen krakkauksen bensiinissä on korkeampi oktaaniluku, parempi kemiallinen stabiilisuus ja pienempi rikki- ja happipitoisuus kuin termisen krakkauksen bensiinissä. Lisäksi katalyyttinen krakkaus tuottaa vähemmän raskasta ja vaikeasti käsiteltävää pohjatuotetta. [15] Katalyyttinen krakkaus on muodostunut yhdeksi tärkeimmistä öljynjalosprosessin osista [1, 20].

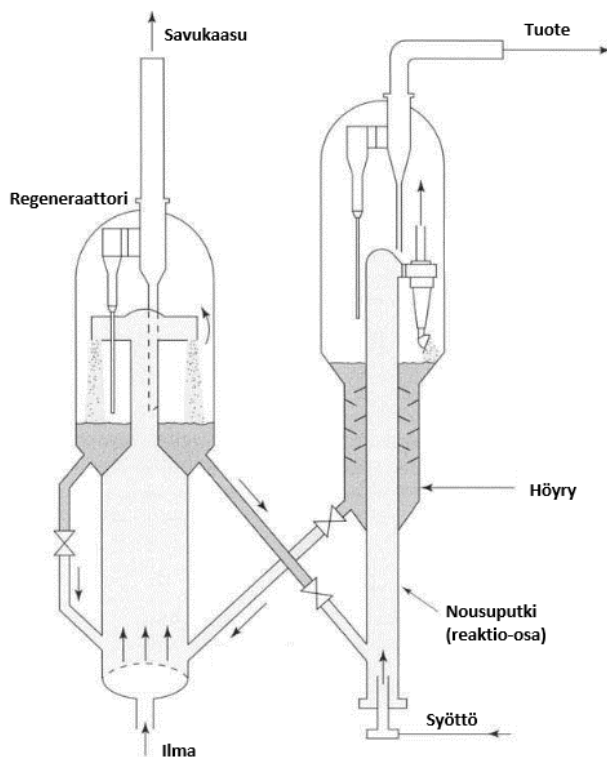
6 Leijukatalyyttinen krakkaus (FCC)

Leijukatalyyttinen krakkaus (Fluid Catalytic Cracking, FCC) on syötön koostumuksen suhteen joustava ja tärkeä osatekijä bensiinin valmistuksessa alkyloinnin ja reformoinnin ohella [1]. FCC:llä on suuri merkitys jalostamojen kilpailukyvyn säilyttämiseksi nykypäivän polttoainemarkkinoilla, sillä arvokkaampien jakeiden saannon kasvattamisen lisäksi se pystyy myös vastaamaan nopeasti vaihtuvaan markkinatilanteeseen. [18] Maailmanlaajuisesti hieman alle puolet valmistetusta bensiinipolttoaineesta on jalostettu FCC:n tuotejakeista. [23] FCC:n bensiinin saanto on tyypillisesti noin 50 % syötön massasta [21], mutta FCC:stä saadaan myös kaasuoöljyjä ja kaasujakeita (nestekaasut, polttokaasu) [13]. Raaka-ainevalinnan lisäksi tuotejakaumien saantoihin voidaan vaikuttaa esimerkiksi katalyytin ja olosuhteiden muuttamisella. FCC:tä voidaan optimoida myös dieseljakeen maksimointiin ja FCC:n tyyppisiä, mutta usein hieman eri nimellä kutsuttuja yksiköitä, voidaan käyttää tyhjökaasuoöljyjaetta huomattavasti raskaampien syöttöjen krakkaukseen [24]. FCC operoi yleensä 1 - 3 atm paineessa ja reaktio-osan lämpötila vaihtelee 500 - 570 °C:een välillä. [23]

FCC on kehittynyt paljon vuosien saatossa ja nykyään se pystyy käsittelemään entistä raskaampia ja epäpuhtaampia, pienemmän rahallisen arvon omaavia syöttöjä arvokkaammiksi jakeiksi [23, 24]. Ensimmäinen FCC otettiin käyttöön vuonna 1942 [21] ja sen jälkeen FCC-teknologia on kehittynyt jatkuvasti, erityisesti katalyyttien kehittymisen myötä. Yksi tärkeimmistä kehitysaskelista FCC:n historiassa oli zeoliittien käyttöönotto 60-luvulla, joka johti muutoksiin reaktorin rakenteessa ja nosti FCC:n tuottoastetta [21, 23]. 70-luvulla katalyytit alkoivat kestävämmän paremmin lämpökäsittelyä mikä johti tehokkaampaan regenerointiin ja hiilijäännöksen pienenemiseen regeneroinnin jälkeen. [23] Näihin aikoihin tapahtui kehitystä myös syötön injektoinnissa sekä tuotteen ja katalyytin erotuksessa [21]. Tulevaisuudessa biopohjaisten syöttöjen käyttö FCC:ssä tulee todennäköisesti lisääntymään ja myös nanopartikkelien käyttöä FCC:ssä on tutkittu. Lisäksi laitteistovalmistajat tutkivat kokoonpanoja kevyempien olefiinien saannon maksimoimiseksi. [24]

7 FCC:n toimintaperiaate

FCC-yksiköitä on useita eri tyyppisiä valmistajasta riippuen. Yksi esimerkki on esitetty kuvassa 3. FCC:n tärkeimmät osat ovat nousuputki ja regeneraattori [21, 23]. Katalyyttiä kierrätetään jatkuvasti regenerointiosan ja nousuputkessa tapahtuvan reaktio-osan välillä ja tyypillisesti tässä reaktio-regenerointi-reaktio -kierroksessa kestää alle 15 minuuttia. Reaktio-osan lämpötilalla on suuri merkitys krakkausreaktion kinetiikalle. Reaktiolämpötila määräytyy pitkälti etsimällä tasapaino katalyytin regeneroinnin lämpötilan ja reaktorin lämpötilan välille ja tähän voidaan vaikuttaa esimerkiksi katalyytin kierrätystä säätelemällä. Katalyytille kerääntynyt koksen määrä vaikuttaa regeneroinnissa vapautuvaan lämpöenergiaan ja lämpö varastoituu katalyyttiin. Katalyyttiin varastoitunut lämpöenergia vaikuttaa osaltaan FCC:n syötön höyrystymiseen ja krakkausreaktioon. Myös syötön koostumus vaikuttaa muodostuvaan lämpötasapainoon. [1, 21]



Kuva 3. Esimerkki FCC-yksiköstä. [22]

Nousuputki, jossa itse krakkausreaktio pääasiallisesti tapahtuu, on nimensä mukaisesti pystysuora putki, jonka halkaisija on tyypillisesti 0,61 – 2,13 m ja pituus 23 – 27 m [23]. Putken alaosaan annostellaan venttiilillä regeneroinnissa erittäin kuumaksi (jopa yli 700 °C:een) lämmennyttä katalyyttiä. Syöttöä, joka on usein esilämmitetty [23], sumutetaan hienona sumuna injektorista nousuputken alaosassa kuumaan katalyyttiin. Katalyytin ja öljyn massasuhde reaktio-osassa on tyypillisesti välillä 4:1 ja 10:1 ja riippuu mm. syötön esilämmityksestä, reaktorin lämpötilasta ja regeneroinnista. Katalyytin ja syötön tehokas kontakti on erityisen tärkeä tehokkaan krakkausreaktion aikaansaamiseksi. Kuuma katalyytti höyrystää ja krakkaa syöttöä sekä aiheuttaa pystysuoran kaasuvirtauksen putken noin 500 °C:n lämpötilassa olevaa yläosaa kohti. [21, 23] Reaktio-osassa viipymäaika on vain sekuntien luokkaa [1]. Reaktio-osan jälkeen nousuputken yläpäässä erotetaan katalyytti ja tuote toisistaan. Tämä on tärkeää, jotta pidentynyt kontaktiaika ei krakkaisi tuotteita liikaa. Joissakin laitteissa nousuputki on kytketty suoraan sykloneihin ja toisissa nousuputken yläpää suuntaa katalyyttipartikkelien virtauksen alaspäin niin sanotulla deflektorilla. [23] Sykloni(t) erottavat tuotekaasusta hienoja katalyyttipartikkeleita (”single stage” tai ”two stage” [23]) ja höyryllä saadaan poistettua katalyyttipartikkeleihin jääneitä tuotehiilivetyjä (”catalyst stripper”). [21] FCC:n tuote johdetaan jatkokäsittelyyn, jossa tuote kondensoidaan ja tuotejakeet erotellaan toisistaan. [21, 23]

Regeneraattorissa poltetaan katalyytin pinnalle muodostunutta koksia ja regeneroidaan katalyyttiä joko osittain (”partial combustion”) tai kokonaisuudessaan (”total combustion”). Uudemmissa FCC-yksiköissä yleisessä ”total combustion”-menetelmässä käytetään usein ilmaylimäärää ja platinapohjaista lisäainetta, joka edistää hiilimonoksidin CO hapettumista hiilidioksidiksi CO₂ ja tehostaa palamista. Polttomenetelmän valintaan vaikuttaa myös syötön laatu. [21, 23] Regeneraattorin kolme tärkeintä tehtävää ovat: katalyytin aktiivisuuden nosto, krakkaukseen vaadittavan lämmön tuottaminen ja katalyytin kuljetus nousuputken alaosassa sijaitsevaan syöttöön [23].

FCC-yksikön regeneraattorin yhteyteen on usein kytketty säiliöt käytetylle ja tuoreelle katalyytille [21]. Katalyytin aktiivisuus laskee käytön myötä syötössä olevien

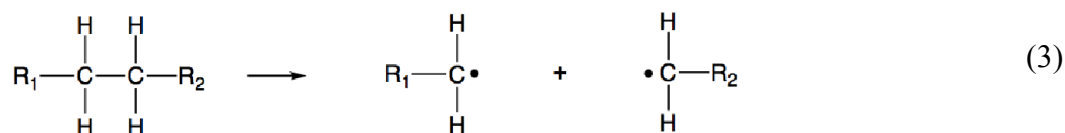
epäpuhtauksien ja toistuvien lämpökäsittelyjen vuoksi, ja tästä syystä tuoretta katalyyttiä syötetään jatkuvasti säiliöstä yksikköön. [23]

7.1 FCC:n reaktiot

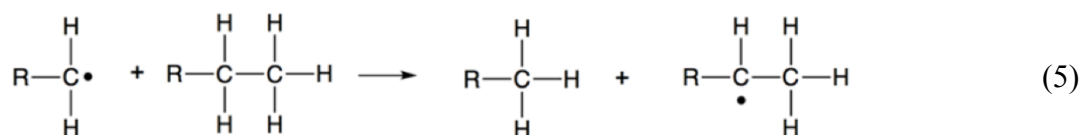
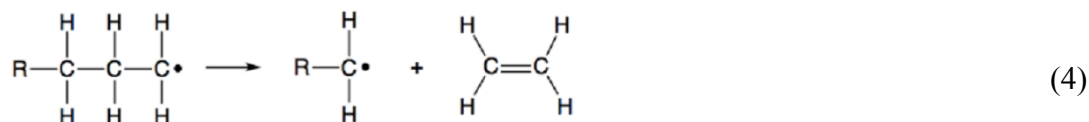
Suurin osa FCC:ssä tapahtuvista reaktioista on katalyyttisiä krakkausreaktioita, mutta myös termistä krakkausta tapahtuu. Termisessä krakkauksessa muodostuu reaktiivinen lyhytikäinen parittoman elektronin omaava vapaa radikaali, kun hiiliyhdisteen hiilihiilisidos katkeaa. Reaktiivisia karbokationeja taas muodostuu katalyytin vaikutuksesta, kun olefiiniin liittyy H^+ -vetyioni tai jos parafiinista poistetaan vety ja sen mukana kaksi elektronia. [23]

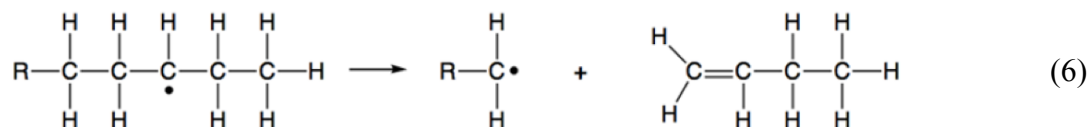
7.1.1 Terminen krakkautuminen

Termisen krakkauksen ensimmäisessä askeleessa syntyy kaksi hyvin reaktiivista, mutta lyhytikäistä vapaata radikaalia yhtälön 3 mukaisesti, kun hiiliatomien välinen sidos katkeaa. [23, 24]



Yhtälön 3 vapaat radikaalit ovat primäärisiä (pariton elektroni on hiiliketjun reunimmaisessa hiilessä). Primääriset radikaalit saattavat pilkkoutua uudelleen ja muodostaa uuden vapaan radikaalin ja eteenimolekyylin (yhtälö 4) tai reagoida parafiinin kanssa muodostaen sekundäärisen vapaan radikaalin (yhtälö 5). Sekundäärinen vapaa radikaali voi taas krakkaantua ja muodostaa buteenimolekyylin (yhtälö 6). [23]



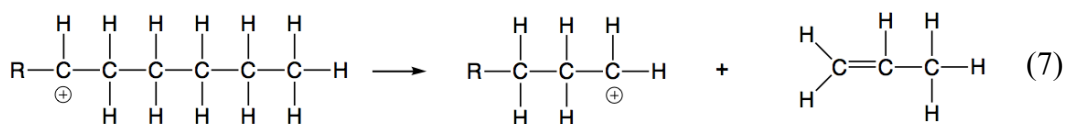


7.1.2 Katalyyttinen krakkautuminen

Katalyyttinen krakkaus voidaan jakaa kahteen reaktiotyyppiin. Ensimmäinen krakkausmekanismi on kaasuöljyjen primäärinen krakkaus ja toisessa tapahtuu sekundääristä uudelleenjärjestäytymistä tai uudelleenkrakkautumista. [23]

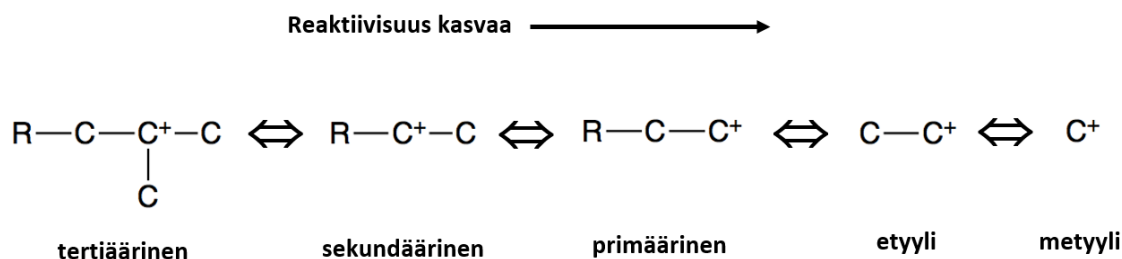
Katalyytin avustuksella muodostuneet positiivisesti varautuneet karbokationit voivat muodostaa useita reaktioita, joiden suhteellinen määrä riippuu katalyytin happokohtien voimakkuudesta. Karbokationeja muodostuu sekä katalyytin Brønsted-happokohdissa olefiineista että Lewis-happokohdissa parafiineista. FCC:ssä olefiineja voi tulla joko syötön mukana tai syntyä termisessä krakkautumisessa. [23]

Karbokationin krakkautuessa positiivinen varaus ei häviä toisesta syntyneestä molekyylistä. Karbokationin hiili-hiili -sidoksia katkeaa yleensä kahden hiiliatomin päässä positiivisesta varauksesta, sillä tämä katkeamistyyppi on energeettisesti edullisin. Krakkausreaktion reaktionopeus pienenee molekyyliseen pienentyessä, eikä pienet karbokationit enää krakkaudu, vaan pysyvät varautuneena, kunnes saavat siirrettyä varauksensa isompaan molekyylisiin. Yhtälössä 7 esitetään karbokationin krakkautuminen propeeniksi ja uudeksi karbokationiksi. [23]



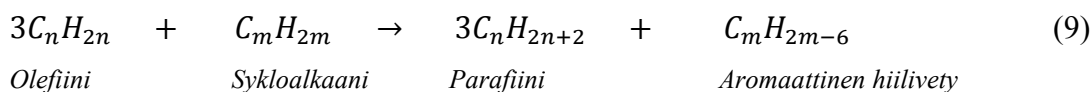
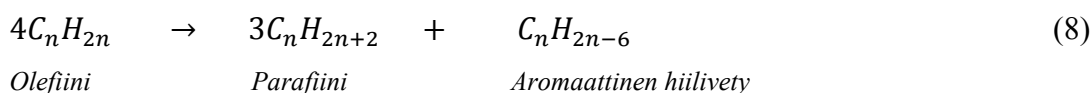
Isomerointireaktiossa ketjurakenteinen karbokationi haaroittuu muodostaen tertiäärisiä karbokationeja. Isomerointituotteet nostavat oktaanilukua, ovat erittäin hyviä raaka-aineita MTBE/TAME-prosesseihin ja pienentävät bensiiniä raskaampien jakeiden samepistettä. Kuvassa 4 on esitetty karbokationien molekyylirakenteen vaikutusta

reaktiivisuuteen. Katalyyttisessä krakkauksessa suurena etuna on myös se, että primääriset ja sekundääriset karbokationit pyrkivät muodostamaan tertiäärisiä, stabiilimpia karbokationeita. [23, 24]



Kuva 4. Karbokationeiden reaktiivisuus molekyyliarakenteen funktiona. [23, 24]

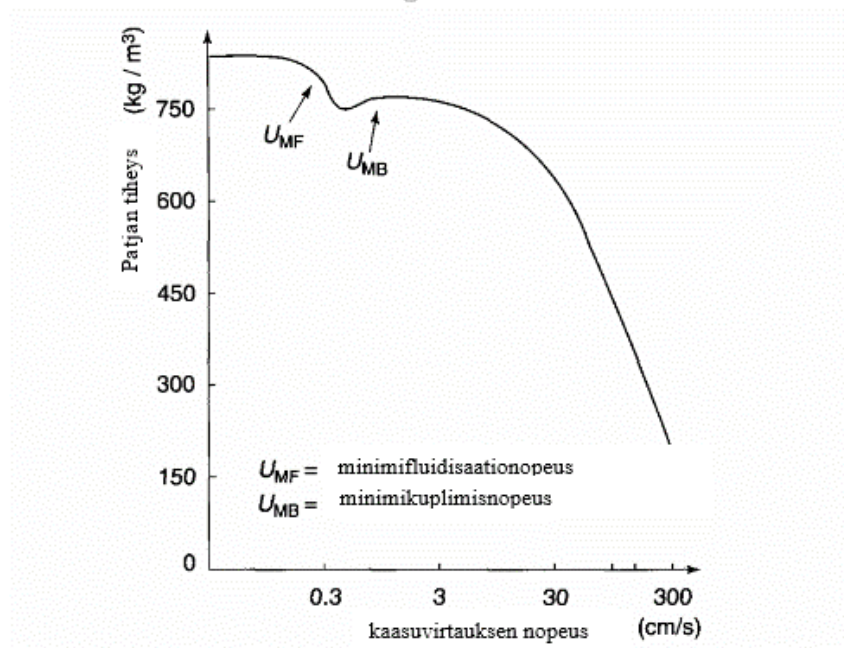
Vedynsiirtoreaktiot vähentävät tuotteiden yhdisteiden reaktiivisuutta vähentämällä kaksoissidosten määrää. Ne myös lisäävät aromaattisten yhdisteiden osuutta bensiinissä sekä kiertoöljyssä. Jos halutaan tuottaa paljon kevyitä olefiineja, tulee maa-alkalimetallin määrää katalyytissä pienentää tai reaktorin lämpötilaa nostaa (vähentää vedynsiirtoreaktioita). Vedynsiirtoreaktiossa reagoivina aineina voi olla kaksi olefiinia tai olefiini ja sykloalkaani. Vedyn siirtymisen havainnollistamiseksi reaktioyhtälöt on kuvattu molekyylikaavan muodossa yhtälöissä 8 ja 9. [23, 24]



7.2 FCC:n katalyytit

FCC:ssä katalyytin fyysiset ominaisuudet, kuten tiheys ja hiukkaskokojakauma, pitää olla oikeassa suhteessa nousuputkessa muodostuvaan kaasuvirtaukseen, jotta fluidisaatio tapahtuisi. Katalyytin täytyy myös kestä mekaanista rasitusta, jotta se ei hajoaisi liian helposti ja tällöin muodostaisi kevyempiä ja pienempiä partikkeleja. Kuvassa 5 on esitetty partikkeleista koostuvan patjan tiheyden muutos kaasun virtausnopeuden funktiona.

Kuvaa 5 tarkasteltaessa huomataan, että jos kaasun virtausnopeus on suurempi kuin 3 cm/s, patjan tiheys tippuu nopeasti. Tällöin partikkelit leijuvat kaasuvirtauksen ansiosta. Tätä pienemmillä virtausnopeuksilla partikkelipeti on osittaisessa leijutuksessa, jossa partikkelit vielä osittain lepäävät toistensa päällä, kunnes kaasuvirtaus muuttuu niin pieneksi, etteivät kiintoainepartikkelit enää liiku kaasuvirtauksen vaikutuksesta. [22]



Kuva 5. Fluidisaation muodostuminen. [22]

FCC:n katalyytin pääainesosa on zeoliitti ja se vastaa tuoteselektiivisyydestä ja suurelta katalyytin aktiivisuudesta. FCC:n zeoliitissa on halkaisijaltaan 8 Å kokoisia huokosia, jotka päästävät vain tiettyä molekyylikokoa pienemmät molekyylit katalyytin sisälle. Isompia hiilivetymolekyyliä pystyy pilkkomaan aktiivisella matriisilla (lisäaine), jotta nekin saataisiin mahtumaan zeoliitin huokosiin [24]. Itse zeoliitin verkosto rakentuu pii- ja alumiinitetraedreistä, eli pii- tai alumiiniatomeista, joita ympäröi neljä happiatomia. Zeoliitin pinnalla on sekä Lewis- että Brønsted-happokohtia. Brønsted-happokohtia voidaan korvata harvinaisilla maametalleilla katalyytin ominaisuuksien ja aktiivisuuden muokkaamiseksi. [23]

Ennen FCC:ssä käytettiin enemmän X-tyyppin zeoliitteja, mutta niillä on heikompi terminen ja hydroterminen kestävyys kuin saman huokosrakenteen omaavilla Y-tyyppin zeoliittikatalyyteillä. Y-tyyppin zeoliitteillä on myös X-tyyppiä korkeampi pii-alumiinisuhde. Pii-alumiinisuhde kertoo katalyytin happamuudesta. Mitä enemmän katalyytissä on alumiiniatomeja, sitä enemmän siinä on happokohtia. Nykyään melkein kaikki FCC-prosesseissa käytetyt katalyytit ovat Y-tyyppin zeoliittikatalyyttejä, mutta myös ZSM-5-zeoliittikatalyyttejä voidaan käyttää, jos halutaan kasvattaa olefiinien osuutta ja oktaanilukua. ZSM-5-katalyytit krakkaavat molekyylejä selektiivisesti molekyylin muodon perusteella. [23, 25] Yleisesti ottaen katalyytin valinta pitää suhteuttaa laitteiston kokoonpanoon, syötölle ja tuotteelle vaadittuihin ominaisuuksiin sekä prosessiolosuhteisiin. Esimerkiksi raskaita syöttöjä käsiteltäessä on otettava huomioon katalyytin huokosrakenne, koksen muodostuminen ja katalyytin metallinsietokyky. [24]

7.3 FCC:n syötön koostumus

FCC:n syötössä voidaan käyttää vakuumitislauksen tisleitä, öljynjalostuksen raskaita jakeita, kuten deasfaltoitua öljyä (deasphalted oil, DAO), raakaöljytislauksen pohjaa ja kaasuoiljyä raakaöljyn tislauksesta [1, 20, 24]. Tyypillisin syöttö on tyhjökaasuöljy, jonka tislauksen alkupisteen lämpötila on välillä 350 – 380 °C ja loppupiste välillä 550 – 560 °C. Tyhjökaasuöljyn lisäksi syöttöön sekoitetaan usein öljynjalostuksen sivuvirtoja, jotka ovat molekyylimassaltaan sen kanssa samaa luokkaa. [21] Myös vaihtoehtoisia syöttöjä on tutkittu paljon ja näitä ovat esimerkiksi: pyrolyysiöljyt [26], triglyseridiset ja hiilihydraattiset biomassat [27], kasviöljyt (soija-, rypsi- ja palmuöljy) ja eläinrasvat [28, 29, 30]. Usein nämä ovat sekoitettu VGO-syöttöön. Pitää kuitenkin muistaa, että vaikka eri syöttöaineilla on samaa luokkaa oleva kiehumaa-alue, saattaa krakkautumisessa ja saannossa olla suuria eroavaisuuksia. Myös epäpuhtaudet FCC:n kokonaissyötössä usein lisääntyvät, kun tyhjökaasuöljyn rinnalle lisättyjen raskaiden tai uusiutuvien syöttöjen osuus kasvaa. [23]

Yksinkertaisin saantoon vaikuttava syötön ominaisuus on syötön ominaispaino, joka kertoo yhdisteiden tyydyttyneisyysasteesta (hiili-hiili-kaksoissidosten määrästä).

Esimerkiksi pieni ominaispaine saattaa kertoa siitä, että syötössä on paljon vetyä, mikä helpottaa syötön krakkaamista kevyemmiksi jakeiksi, ja täten nostaa kevyiden jakeiden saantoa. Jos syötön ominaispaine taas on korkea, saattaa syöttö sisältää paljon aromaatteja. Korkea aromaattipitoisuus estää krakkautumista ja kasvattaa raskaiden jakeiden osuutta FCC:n tuotevirrassa. Hiilijäännösluvulla taas voidaan mitata syötön sisältämien ei-toivottujen komponenttien, kuten asfalteenien ja metallien pitoisuutta sekä arvioida koksen muodostumista. [21, 24] Myös syötön tislauksjakaumalla ja viskositeetilla on merkitystä. Nämä saattavat kertoa koksen muodostumisasteen lisäksi syötön höyrystymiskyvystä reaktio-osassa. [21]

FCC-syöttö voidaan esikäsitellä vedytyksellä. Esikäsitelyllä saadaan poistettua syötöstä rikkiä, typpeä sekä metalleja, vähennettyä aromaattisten yhdisteiden osuutta, pienennettyä hiilijäännöslukua sekä FCC:ssä muodostuvan koksen määrää. Ilman vedytystä suurin osa syötön sisältämästä rikistä päätyisi muuten FCC:n bensiinijakeeseen, ja typen yhdisteet deaktivoisivat FCC:n katalyyttiä ja saattaisivat muodostaa nousuputkessa epätoivottuja yhdisteitä kuten ammoniakkia ja syanidia. Metallit ja alkalimetallit (kuten nikkeli, vanadiini ja natrium) ovat pahoja katalyyttimyrkkyjä ja saattavat myös toimia itse katalyyttinä epätoivotuille reaktioille. [23, 24] Taulukossa 5 on muutama esimerkki FCC:ssä käytettyjen syöttövirtojen ominaisuuksista.

Taulukko 5. Esimerkkejä FCC:ssä käytetyistä syöttövirtauksien ominaisuuksista. [22]

Tunnusluku	Vakuumitisle 1	Vakuumitisle 2	Tislauksen pohja (AR)	Vetykäsitelty tislauksen pohja (AR)
Ominaispaine, d^{15}_4 *	0,937	0,913	0,939	0,926
Molekyylipaino [g/mol]	458	450	612	510
Hiilijäännösluku [m-%]	0,76	0,67	5,6	4,2
Rikki [m-%]	2,2	0,9	0,9	0,35
Typpi [ppm]	1500	1400	2400	1000
Alkuainetyppi [ppm]	425	455	688	335
Nikkeli [ppm]	1,1	0,1	4	4
Vanadiini [ppm]	1,5	0,4	11	5
Vety [m-%]	11,86	12,42	12,11	12,43
Viskositeetti 100 °C [(mm ²)/s]	10,3	8,3	25,5	24,8

*Tunnusluvussa d^{15}_4 yläindeksi tarkoittaa näytteen tiheyden/massan mittaustilaa ja alaindeksi referenssinä käytetyn veden tiheyden/massan tilaa.

7.4 FCC:n tuotteen koostumus

FCC:n tuotteen saanto, laatu ja koostumus ovat hyvin riippuvaisia syötöstä, prosessin olosuhteista, laitteistotyypistä ja käytetyistä katalyyteistä [21, 23, 24]. Paljon aromaatteja sisältävät syötöt tuottavat enemmän kevyttä kiertoöljyä sekä koksia ja vähemmän bensiinijakeita [24]. FCC:n tuotteista nestekaasujakeet voidaan siirtää kaasun rikkinpoiston ja/tai vetykäsittelyn jälkeen MTBE/ETBE-yksikköön, alkylointiin, polymerointiin tai dimerointiin [1, 24]. Korkean oktaaniluvun bensiinit voidaan siirtää suoraan bensiinin sekoitukseen, kevyt C5-jae TAME-yksikköön ja keskimäinen hieman huonompi bensiinijae voidaan syöttää katalyyttiseen reformointiin. Tuotteena saatava kevyt kiertoöljy (light cycle oil, LCO) on kaasuöljyn tapaista, mutta sillä on pieni setaaniluku ja se sisältää paljon aromaatteja. Kevyttä kiertoöljyä raskaampi jae on nimeltään raskas kiertoöljy (heavy cycle oil, HCO). Edellä mainittujen lisäksi FCC:stä saadaan sivutuotteina myös jalostamalla käytettäviä polttoon soveltuvia hiilivetyjä. [1] Taulukossa 6 on esitetty FCC:n tuotteen ominaisuuksia ja saantoprosentit kun syöttönä on ollut taulukon 5 ”Vakuumitisle 2”.

Taulukko 6. FCC-tuotteen ominaisuuksia kun syöttönä on ollut taulukon 5 ”Vakuumitisle 2”. [1]

FCC-tuotteen ominaisuuksia		
	Kevyt C5-160 °C	Raskas 160-221 °C
Bensiini		
Ominaispaino [d ¹⁵ ₄]	0,727	0,856
Parafiinit [m-%]	18,6	10,4
Olefiinit [m-%]	59,9	20,8
Rengasrakenteiset yhdisteet [m-%]	2,8	0,8
Aromaattiset yhdisteet [m-%]	18,7	68
RON	94	92,3
MON	78,9	82
Höyrynpaine [kPa]	59	-
Rikki [m-%]	0,027	0,148
LCO	221-350 °C	
Ominaispaino [d ¹⁵ ₄]	0,948	
Samepiste [°C]	-18	
Jähmepiste [°C]	-19	
Setaaniluku	21,1	
Parafiinit [m-%]	13,8	
Olefiinit [m-%]	4,3	
Aromaattiset yhdisteet [m-%]	80,3	
Viskositeetti 20 °C [(mm ²)/s]	4,5	
Rikki [m-%]	1,2	
HCO	>350 °C	
Ominaispaino [d ¹⁵ ₄]	1,025	
Viskositeetti 100 °C [(mm ²)/s]	7,4	
Rikki [m-%]	1,8	
Kiintoaineen määrä [m-%]*	0,15	
Tuotteen saantoprosentit (yhteensä 100 %) [m-%]		
Rikkivety	0,38	
Vety	0,23	
Metaani	0,79	
Etaani/Eteeni	2,02	
Propaani	1,1	
Propeeni	3,9	
n-Butaani	0,8	
i-Butaani	1,68	
i-Buteeni	1,82	
n-Buteenit	4,38	
Kevyt bensini, C5-160 °C	33,9	
Raskas bensini, 160-221 °C	13,7	
Kevyt kiertööljy, LCO, 221-350 °C	16,3	
Raskas kiertööljy, HCO, >350 °C	14,6	
Koksi	4,4	

*Tolueeniin liukenematon

8 Vetykrakkaus

Vedytysprosesseja on öljynjalostuksessa useita. Perinteisen vetykrakkauksen lisäksi vedytysprosesseja voi käyttää esimerkiksi syöttöjen esikäsittelyssä, heteroatomien poistossa (rikki, typpi ja happi) ja miedossa vetykrakkauksessa. Perinteisessä vetykrakkauksessa on usein korkeampi lämpötila ja pidempi kontaktiaika kuin miedommissa menetelmissä. [1, 10, 13, 14] Karkeasti sanottuna tyypillisen vetykrakkauksen päätarkoitus on hyvin samankaltainen kuin FCC-prosessin, eli raskaampien öljyjakeiden krakkaus arvokkaammiksi jakeiksi ja myös sen pääasiallisena syöttönä voidaan käyttää tyhjökaasuöljyä [20]. Vetykrakkaus tapahtuu reaktorissa katalyytin avulla korkeassa vetypaineessa. [31]

Vetykrakkausprosessi sai alkunsa vuonna 1927, kun sitä käytettiin hiilipohjaisten tisleiden vedytykseen. Ensimmäiset käytetyt katalyytit olivat huomattavasti huonompia kuin tänä päivänä ja prosesseissa käytettiin hyvin korkeaa vetypainetta. Toisen maailmansodan jälkeen vetykrakkausprosessi oli hyvin kallis prosessi, mutta 50-luvun loppupuolella se alkoi kehittyä kannattavaksi. Tällöin otettiin käyttöön ensimmäinen modernimpi prosessi, jossa käytettiin edistyksellisempää metallikatalyyttiä amorfisella $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -kantajalla, mikä salli prosessin lämpötilan ja paineen laskemisen. Tämä vähensi myös laitteiston ja reaktoreiden fyysisiä vaatimuksia. Vetykrakkausprosessille oli suuri kehitysaskel myös oivallus höyryreformoinnissa syntyvän vedyn talteenotosta, mikä lisäsi vetykrakkauksen taloudellista kannattavuutta entisestään. [17] Ensimmäiset Y-tyypin zeoliittikatalyyttiä käyttävät prosessit syntyivät 60-luvun puolivälissä ja tämän jälkeen suurta kehitystä on tapahtunut niin amorfisissa- kuin zeoliittikatalyyteissä [17, 20].

Vetykrakkaus on ehkä jopa joustavin prosessi öljynjalostuksessa, mitä tulee tuotevalikoimaan, käsiteltyjen syöttöjen monipuolisuuteen ja katalyyttiyhdistelmien käyttömahdollisuuksiin. Huonona puolena taas ovat vetykrakkauksen suhteellisen korkeat investointi- ja operointikustannukset. [20]

Vetykrakkauksen olosuhteet ovat öljynjalostuksen vetyä käyttävistä prosesseista intensiivisimmät. Hieman lähteestä riippuen, se toimii tyypillisesti noin 400 °C:ssa ja 8 – 25 MPa paineessa ja yleisesti ottaen voidaan ajatella, että raskaammat syötöt vaativat prosessissa korkeamman lämpötilan, paineen ja viipymääjan kuin kevyemmät syötöt [31]. Koska lämpötila vetykrakkauksessa on pienempi kuin FCC-prosessissa [20], katalyytit eivät ole niin herkkiä deaktivoitumiselle. Virtauksien tasaisesta jakautumisesta reaktoriin on huolehdittava, sillä epätasainen jakautuminen saattaa johtaa kuumiin kohtiin reaktorissa, saannon heikentymiseen ja katalyytin eliniän lyhenemiseen. [31]

Yksi tärkeä parametri vetykrakkausprosessin kannalta on katalyyttipedin keskimääräinen lämpötila (catalyst average temperature, CAT), joka lasketaan katalyyttitilavuuden mukaan. Tätä suuretta säätelemällä voidaan vaikuttaa mm. läpivirtaavan tuotteen massavirran suuruuden ja tuotteen laadun väliseen suhteeseen. Korkeammalla CAT-luvulla saadaan samalla syöttövirralla parempilaatuista tuotetta, tai voidaan kasvattaa syöttövirtauksen suuruutta tuotteen laadun pysyessä ennallaan. CAT-luvun liiallinen nostaminen saattaa kuitenkin lyhentää katalyytin käyttöikää. [31]

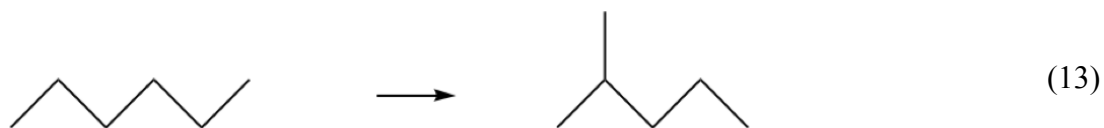
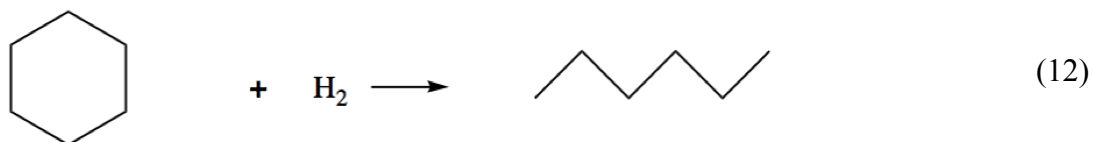
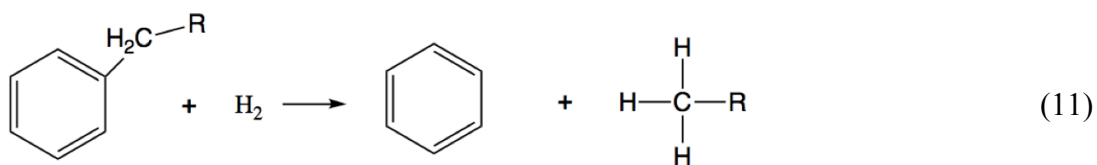
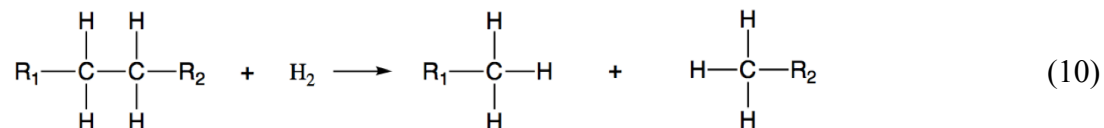
8.1 Vetykrakkauksen reaktiot

Vetykrakkauksessa esiintyvät reaktiot voidaan jakaa karkeasti kahteen osaan: vedytys- ja krakkausreaktioihin [20, 22, 31]. Vedytysreaktiot voidaan jakaa heteroatomien vedytykseen ja aromaattisten yhdisteiden vedytykseen [22].

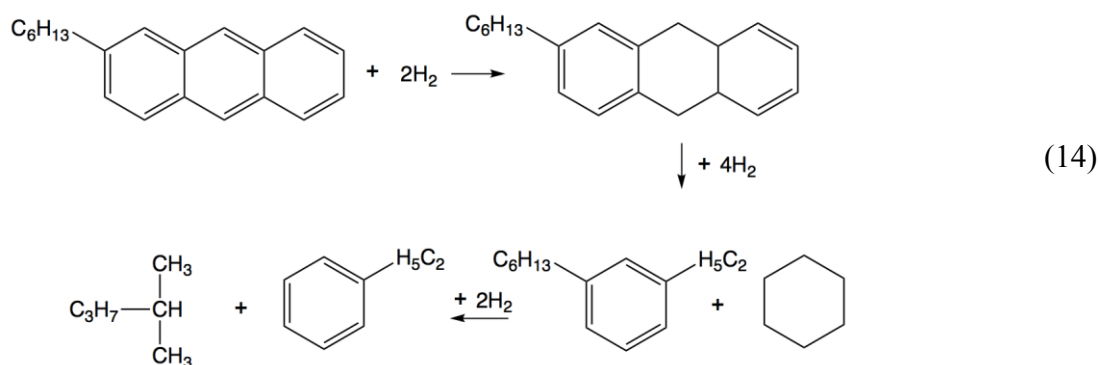
Jos vetykrakkaukseen tulevassa syötössä on rikkiä, typpeä tai happea, on hyvin todennäköistä että kyseiset molekyylit osallistuvat heteroatomien vedytysreaktioihin. Heteroatomien vedytysreaktioissa syntyy epäpuhtauksista riippuen pääasiassa rikkivetyä H_2S , ammoniakkia NH_3 , tai vettä H_2O . [22]

Vetykrakkausreaktiot taas voidaan jakaa hiili-hiili-sidoksen katkaisemiseen perustuviin reaktioihin ja molekyylien isomerointireaktioihin. Vetykrakkauksen krakkausreaktiot ovat hyvin pitkälti samoja kuin FCC:ssä muodostuvat karbokationeiden reaktiot, mutta vedyn ylimäärästä johtuen olefiineista muodostuvat karbokationit muokkautuvat nopeasti

parafiineiksi. [17, 32] Yhtälössä 10 on esitetty tyypillinen hiilivetyketjun katkaisu, yhtälössä 11 aromaattisen yhdisteen sivuketjun katkaisu, yhtälössä 12 on syklisen hiilivedyn rengasrakenteen avaaminen ja yhtälössä 13 on hiilivety-yhdisteen isomerointireaktio. [13, 22]



Vetykrakkausprosessin hyvin tärkeä reaktio on polysyklisten aromaattisten yhdisteiden vedytys, sitä seuraava rengasrakenteen rikkoutuminen ja yhden bentseenirenkaan omaavien yhdisteiden muodostuminen. Tämän jälkeen sivuketjut voidaan pilkkoa isoparafiineiksi, mikäli niissä on yli kolme hiiltä. Jos vedytystä esiintyy liikaa, myös katalyyttisen reformoinnin tarve lisääntyy, jotta oktaanilukua saataisiin nostettua. [13, 17] Yhtälössä 14 on esitetty vedytyksestä alkava raskaan polysyklisen aromaatin krakkautuminen [13].



8.2 Vetykrakkauksen katalyytit

Vetykrakkausprosessien ehdottomana etuna laajan katalyyttivalikoiman lisäksi on mahdollisuus yhdistellä erityyppisiä katalyyttejä samaan reaktoriin, prosessista riippuen. [14, 31] Vetykrakkausprosessissa katalyytit osallistuvat niin krakkaukseen kuin hydraus/dehydrausreaktioihin. Krakkausreaktioista vastaa katalyytin happokohdat ja hydraus/dehydrausreaktioista vastaa katalyytin aktiivinen metalli. Aktiivisena metallina voidaan käyttää jalometalleja tai metallisulfideja. Käytetyt jalometallit ovat pääasiassa platina sekä palladium. Metallisulfidit ovat molybdeenin, volframin, koboltin tai nikkelin yhdisteitä. [13, 31] Vetykrakkaus voidaan suorittaa esimerkiksi Y-tyyppin zeoliitilla [31] tai amorfisella Si/Al-katalyytillä [13]. Myös ZSM-5-zeoliittikatalyyttiä voidaan käyttää ja se toimii samaan tapaan kuin FCC:ssä [25]. Vetykrakkauksessa tapahtuvien reaktioiden aktiivisuuteen ja selektiivisyyteen voidaan vaikuttaa katalyytin krakkaus- ja vedytysaktiivisten pintapaikkojen suhteellisella lukumäärällä. [31] Taulukossa 7 on esitetty katalyytin vedytys- ja krakkauskomponenttien tehokkuutta.

Taulukko 7. Katalyyttikomponenttien vedytys- ja krakkausaktiivisuus. [13]

Vedytys	Tehokkuus	Krakkaus	Tehokkuus
Pt(Pd)	++++	Zeoliitti	++++
Ni/W	+++	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	+++
Ni/Mo	++	Al ₂ O ₃ -Hal	++
Co/Mo	+	Al ₂ O ₃	+

Vähemmän happamat amorfiset Si/Al-katalyytit ovat vieläkin käytössä, kun halutaan maksimoida keskitisleiden osuus (dieseljakeet) tai käyttää vetykrakkaustuotteita voiteluöljyjen valmistuksessa [13], mutta ne vaativat pidemmän viipymääjan ja korkeamman lämpötilan. Zeoliittipohjaiset katalyytit taas nostavat kevyiden jakeiden saantoa, sillä ne sisältävät enemmän happokohtia. [31]

Taulukossa 8 on esitetty eri katalyyttityyppien käytön yleisyyttä. Vetykrakkausprosessi koostuu yleensä yhdestä tai kahdesta vaiheesta. Taulukossa 8 mainituista prosessivaiheiden lukumäärästä on kerrottu enemmän osiossa ”8.3 Vetykrakkauksen prosessityyppejä”.

Taulukko 8. Eri katalyyttityyppien yleisyys vetykrakkausprosessissa. (++) yleisin, (-) komponenttia ei yleensä käytetä menetelmässä. [13, 22]

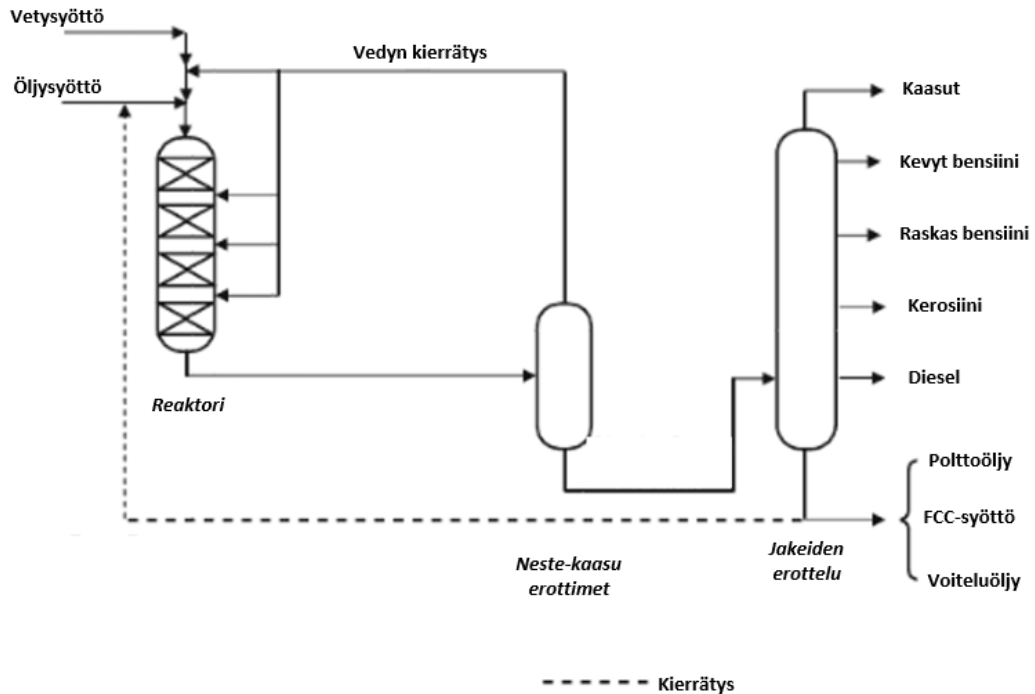
Maksimoitu jae	Vaiheita [lkm]	Hydraus			Krackaus	
		Pd	NiMo	NiW	Y-zeoliitti	Amorfinen SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Bensiini	1	++	+	+	++	-
Bensiini	2	++	-	-	++	-
Kerosiini	1	-	++	+	++	-
Kerosiini	2	+	+	+	+	+
Diesel	1	-	+	+	+	+
Diesel	2	-	+	+	-	+
Voiteluöljy	1	-	+	+	+	+

Prosessityypistä ja syötöstä riippuen katalyytit alkavat menettää aktiivisuuttaan ajan saatossa. Katalyytin aktiivisuuden laskua voidaan yrittää kompensoida reaktorin lämpötilan nostamisella, mutta jos se ei ole mahdollista, pitää katalyytit regeneroida tai vaihtaa uusiin. Metallisulfidien aiheuttamaa katalyyttihuokosten tukkeutumista voidaan taas vähentää nostamalla vetypainetta, käyttämällä liuotinta tai esikäsitteilyä. [31]

8.3 Vetykrakkauksen prosessityyppejä

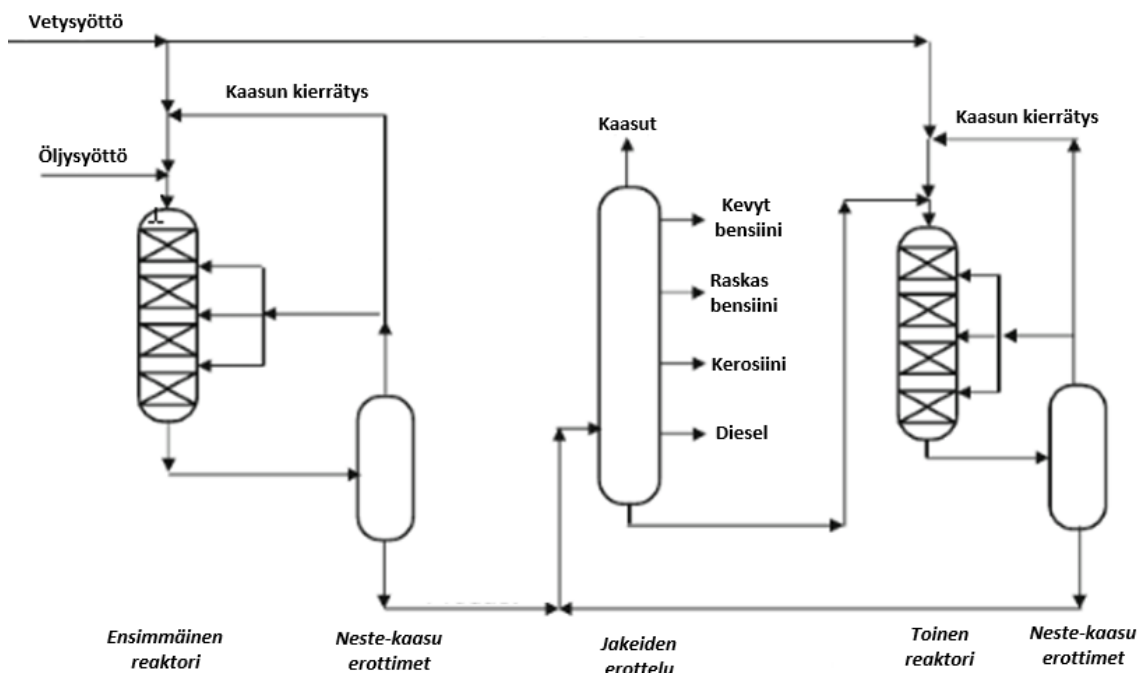
Vetykrakkausprosessi suoritetaan yleensä joko yhdessä tai kahdessa vaiheessa. Yksivaiheisessa prosessissa voidaan säästää kustannuksissa, mutta se sopii paremmin pienemmille kapasiteeteille ja sen tuote on usein hieman huonolaatuisempaa kuin kaksivaiheisten prosessien tuotteet. Kaksivaiheiset prosessit ovat myös parempi

vaihtoehto hankalille ja raskaille syötöille. [20, 31] Kuvassa 6 on esitetty yksinkertaistettu virtauskaavio yksivaiheiselle prosessille ja kuvassa 7 kaksivaiheiselle prosessille.



Kuva 6. Yksinkertaistettu virtauskaavio yksivaiheiselle vetykrakkausprosessille. [13]

Kaksivaiheinen prosessityyppi on yksivaiheista yleisempi [24]. Kaksivaiheisessa prosessityypissä ensimmäisessä reaktorissa on tyypillisesti hieman toista vaihetta miedompaa vetykäsittelyä, jossa tapahtuu pääasiassa hydraus/dehydrausreaktioita, jotka poistavat syötöstä rikkiä, typpeä ja happea. Tämän jälkeen vetykäsittelyn tuote johdetaan neste-kaasueroittimelle, josta vetyä kierrätetään takaisin reaktoriin. Nestefaasi johdetaan erotuskolonnille, joka erottelee hiilivetyjakeet ja vetykäsittelyssä muodostuneet kaasujakeet toisen vaiheen syötöstä. Erotuskolonnin pohja johdetaan syötöksi toisen vaiheen reaktoriin, jossa keskitytään enemmän krakkaukseen. Toisessa vaiheessa päästään tyypillisesti isompaan krakkauskonversioon katalyytin luonteen ansiosta ja siinä tapahtuu krakkauksen lisäksi myös isomeroitireaktioita. Toisen reaktorin jälkeen jakeet voidaan erotella erotuskolonnissa. Neste-kaasueroittimen kaasufaasista otetaan vetyä talteen ja sitä kierrätetään takaisin prosessiin. [13, 31]



Kuva 7. Yksinkertaistettu virtauskaavio kaksivaiheiselle vetykrakkausprosessille. [13]

8.4 Vetykrakkauksen syötön koostumus

Kuten jo aikaisemmin mainittiin, vetykrakkauksen pääasiallinen syöttö on tyhjökaasuöljy (VGO). Sen lisäksi yksikköön voidaan syöttää katalyyttisen ja termisen krakkauksen tuotteita, deasfaltoituja öljyjä, diesel-jakeita tai raakaöljytislauksen pohjaöljyä. [1, 13, 22, 31]. Yksi tärkeimmistä vetykrakkauksen hyötypuolista on se, että sillä voidaan käsitellä katalyyttisen krakkauksen ja koksauksen korkean kiehumispisteen omaavat tuotteet, joilla on korkea aromaattipitoisuus. Myös vetykrakkauksessa on tutkittu vaihtoehtoisia syötojä, kuten esimerkiksi triglyseridisiä ja hiilihydraattisia biomassoja. [17, 27] Vetykrakkaukseen tulevan syötön esikäsittelyä tulee harkita tarpeen mukaan, sillä kuten FCC:ssä, myös vetykrakkauksen katalyytit ovat herkkiä syötön epäpuhtauksille, joita usein kertyy raskaisiin jakeisiin [20].

Taulukossa 9 on esimerkki kaksivaiheisen vetykrakkausprosessin syötöstä ennen vedytystä (syöttö 1) ja välituotteista kahden eri olosuhteissa olevan ensimmäisen vaiheen vedytyksen jälkeen (välituote 1 ja 2). Osiossa ”8.5 Vetykrakkauksen tuotteen koostumus”

on käytetty taulukon 9 välituotteita 1 ja 2 kaksivaiheisen prosessin toisen vaiheen syöttöinä.

Taulukko 9. Esimerkkejä syötöstä ja välituotteista kaksivaiheisessa prosessissa. [22]

	Syöttö 1	Välituote 1	Välituote 2
Tunnusluku	Vakuumitisle	Esikäsitelty 7 MPa:ssa	Esikäsitelty 14 MPa:ssa
Ominaispaino [d_{4}^{15}]	0,906	0,864	0,844
Rikki [m-%]	2,43	0,02	0,004
Typpi [ppm]	650	10	1
Aromaattiset yhdisteet [m-%]	47	31	9,6

8.5 Vetykrakkauksen tuotteen koostumus

Vetykrakkauksesta tuleva tuotejakauma ja jakeiden koostumus riippuvat syöttöaineista, prosessityypin valinnasta, katalyyteistä ja prosessin olosuhteista [13]. Yleisesti ottaen vetykrakkaukselle on tyypillistä hyvin korkealaatuiset dieselluokan tuotteet ja sitä raskaammat tuotteet [31]. Vetykrakkauksen pääasialliset tuotteet ovat nestekaasu, bensiini, keskitisleet ja vetykrakkauksen pohjatuotejake [20]. Vetykrakkausprosessi voidaan optimoida bensiinijakeiden maksimointiin, bensiini-petrolijakeiden maksimointiin tai petroli-kaasuöljyjakeiden maksimointiin. Vetykrakkaus pienentää aromaattien osuutta ja kasvattaa sykloalkaanien sekä haaroittuneiden parafiinien osuutta, eivätkä tuotteet sisällä käytännössä ollenkaan olefiineja. Niissä on hyvin vähän rikkiä. [31] C1-C3-kaasukomponenttien osuus on hyvin pieni. Vetykrakkauksen suurena etuna on myös pieni kaksin ja huonolaatuisten raskasöljyjen saanto. [13, 17, 24]

Vetykrakkauksen nestekaasu sisältää pääasiassa parafiineja. Bensiiniluokan jakeissa on parafiinin lisäksi sykloalkaaneja, mutta vähän aromaatteja, rikkiä ja typpeä, joten se on oiivallinen syöttö katalyyttiseen reformointiin. [17, 20] Petroli ja kaasuöljy ovat korkealaatuisia parafiinisuuksensa vuoksi. Vetykrakkausprosessin pohjatuotejake on erittäin hyvä raaka-aine voiteluöljyn valmistukseen tai korkean vetypitoisuuden vuoksi se sopii hyvin myös FCC:n syötöksi. [20]

Taulukossa 10 on esitetty vetykrakkauksen toisen vaiheen tuotteiden koostumus kun toisen vaiheen syöttöinä on käytetty edellisen osion (taulukko 9) välituotteita 1 ja 2. Kaksivaiheisen prosessin vetykrakkaus on tehty Ni/Mo-katalyytillä taulukon 10 ilmoittamissa olosuhteissa. Prosessit oli säädetty siten, että tuotteiden rikki- ja typpipitoisuudet vastasivat toisiaan. Taulukosta 10 huomataan, että esikäsittelyn paineen kasvattaminen vähentää toisen vaiheen syöttönä käytettävien välituotteiden epäpuhtauksia ja tuotteissa olevien aromaattisten yhdisteiden määrää sekä nostaa krakkauskonversiota. Taulukossa 11 on esitetty keskitisleiden maksimointiin optimoidun kaksivaiheisen prosessin tuotteen saantoprosenttijakauma. [22]

Taulukko 10. Kaksivaiheisen vetykrakkausprosessin tuotteiden ominaisuuksia, kun toisen vaiheen syöttöinä on käytetty taulukon 9 välituotteita 1 ja 2. [22]

Operointiolosuhteet ja tuotteiden ominaisuudet	Syöttönä Välituote 1	Syöttönä Välituote 2
Lämpötila [°C]	375	375
Paine [MPa]	12	12
375 °C konversio [m-%]	60	80
Kerosiini		
Savupiste [mm]	22	35
Monoaromaatit [m-%]	12,1	3
Diaromaatit [m-%]	0,6	0,2
Triaromaatit [m-%]	0	0
Kaasuöljy		
Ominaispaino [d ¹⁵ ₄]	0,831	0,825
Aniliinipiste [°C]	86	95
Monoaromaatit [m-%]	11	0,4
Diaromaatit [m-%]	1,3	0,3
Triaromaatit [m-%]	0,2	0
Pohjatuotejäte		
Monoaromaatit [m-%]	3,8	0,87
Diaromaatit [m-%]	0,5	0,2
Triaromaatit [m-%]	0,5	0,2

Taulukko 11. Kaksivaiheisen vetykrakkausprosessin tuotesaannot, kun prosessi on optimoitu keskitislejakeen saannon maksimointiin. [22]

Jae	Saantoprosentti nestesyötön suhteen [m-%]
Rikkidioksidi ja ammoniakki	3,24
C1 - C2	0,3
C3 - C4	2,21
Kevyt bensiini	7,5
Raskas teollisuusbensiini	9,5
Kerosiini	33,7
Kaasuöljy	46,05
Yhteensä	102,5

9 Krakkausmenetelmävertailu

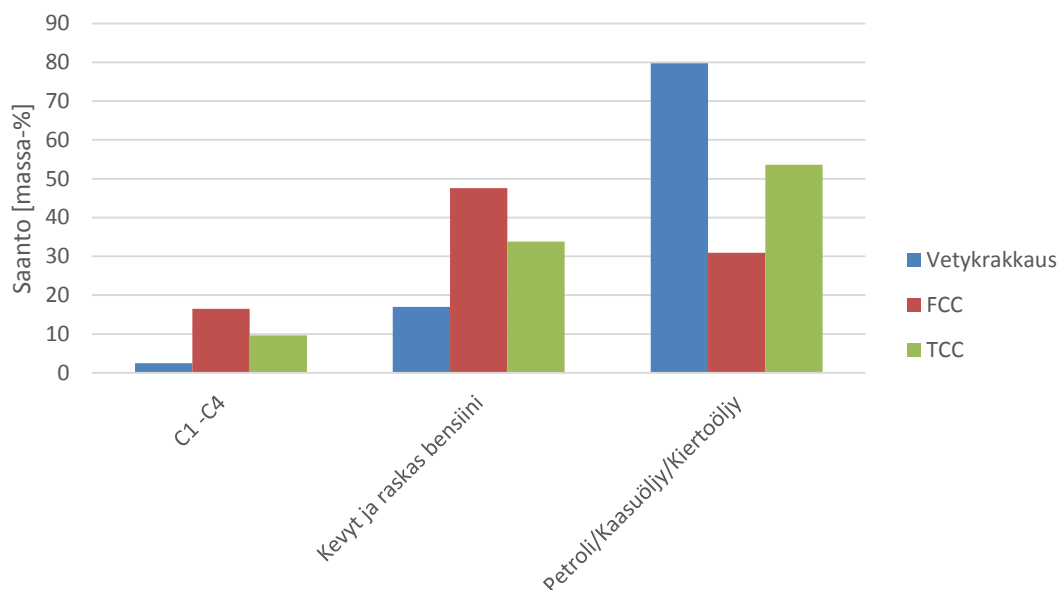
Krakkausmenetelmävertailussa on kolme kaasuöljysyötölle sopivaa katalyyttistä krakkausmenetelmää: FCC, vetykrakkaus ja lämpökatalyyttinen krakkaus (Thermoform Catalytic Cracking, TCC). Näistä kolmesta vertailukohteesta vetykrakkaus eroaa muista siinä, että se on ainoa, missä käytetään vetyä ja korkeaa painetta. [22, 23, 33]

Vertailtavien krakkausmenetelmien ominaisuuksia on esitetty taulukossa 12. Perinteisessä kaasuöljyjen vetykrakkauksessa voidaan käyttää alhaisempaa lämpötilaa kuin FCC:ssä ja TCC:ssä. Tämä vähentää mm. koksen muodostumista ja katalyytin deaktivoitumista. FCC:n katalyyttipartikkelit ovat hienojakoisempia kuin vetykrakkauksen ja TCC:n katalyytit. Perinteisessä vetykrakkauksessa ja ensimmäisissä TCC-prosesseissa katalyytti oli pakattu kiintopatjaan, mutta myöhemmin TCC:ssä on otettu myös käyttöön kiertävän katalyytin prosesseja, kun taas FCC:ssä käytetään katalyyttiä leijupedissä. [22, 23, 33]

FCC:n ja TCC:n tyypillinen tuote on bensiini. Näiden prosessien bensiinin oktaaniluku on vetykrakkausta korkeampi tuotteiden korkeamman olefiinisuuden vuoksi. Vetykrakkaukseen lisätty vety johtaa tuotteiden korkeaan parafiinisuuteen ja vähentää aromaattien pitoisuutta, ja tämän vuoksi vetykrakkauksen bensiiniä raskaammat jakeet ovat erittäin korkealaatuisia verrattuna FCC:hen sekä TCC:hen ja soveltuvat erinomaisesti dieselpolttoaineeseen ja voiteluöljyjen raaka-aineeksi. Vetykrakkaus on myös tehokas krakkausmenetelmä raskaiden aromaattisten yhdisteiden krakkaukseen. Tästä seuraa että TCC:n ja FCC:n tuotteissa on enemmän aromaattisia yhdisteitä kuin vetykrakkauksen tuotteissa. [1, 13, 17, 21 - 23, 31, 33]

FCC:n suurin etu on sen joustavuus ja edullisuus, ja se soveltuu hyvin bensiinin tuotantoon. Vetykrakkaus on FCC:tä kalliimpi prosessi, mutta sen tuotteet (varsinkin bensiiniä raskaammat) ovat korkealaatuisia. Vetykrakkaus on myös hyvin muokattavissa esim. katalyyttien pakkausyhdistelmien vuoksi usealle erityyppisille syötölle. FCC on korvannut TCC-prosesseja maailmalla, mutta TCC soveltuu FCC:n tavoin bensiiniluokan tuotteiden valmistukseen. Vaikka esimerkiksi tyhjökaasuöljyä voidaan syöttää näihin

kaikkiin prosesseihin, on silti esimerkiksi vetykrakkauksella ja katalyyttisellä krakkauksella omat paikkansa raakaöljynjalostuksessa, eroavan päätuotteen vuoksi [1, 22, 33] Taulukossa 12 mainitut Residual Fluid Catalytic Cracking (RFCC) [13], Residue Catalytic Cracking (RCC) [1] ja Heavy Oil Cracking (HOC) [22] ovat FCC:stä kehitettyjä raskaamman syötön krakkausyksiköitä. Kuvassa 8 on esitetty vertailussa olevien menetelmien tuotejakaumaa histogrammina. TCC:ssä on lähteen ilmoittamat tilavuusprosentit muutettu massaprosenteiksi käyttämällä seuraavia tiheyden arvoja: kevyt- ja raskasbenssiini 0,79 kg/dm³, petroli/kaasuöljy/kiertoöljy 0,948 kg/dm³ ja C4-jakeen arvioitiin olevan noin 0,57 kg/dm³ [22, 34, 35]. TCC:n esimerkisyöttönä oli raskas olefiininen kaasuöljy, eikä tyhjökaasuöljy. Syynä tähän oli TCC:stä huonosti löytyvä lähdemateriaali. Kuvasta 8 nähdään selvästi, miten diesel-jakeeseen optimoidun vetykrakkauksen saantoprosentit eroavat TCC:stä ja FCC:stä. Kuvasta 8 voi myös päätellä, ettei TCC krakkaa syöttöä yhtä tehokkaasti kuin FCC, mutta pitää muistaa, että lähteenä käytetyn artikkelin lukuarvot eivät välttämättä ole enää ajankohtaiset.



Kuva 8. Vetykrakkauksen, FCC:n ja TCC:n tuotejakauma. [1, 22, 35]

Taulukko 12. FCC:n, vetykrakkauksen ja TCC:n vertailua. [1, 13, 17, 21-23, 31, 33-43]

	FCC	Perinteinen vetykrakkaus	TCC
Reaktiolämpötila [°C]	495 -565	noin 400	315 - 593
Paine (abs)[MPa]	0,27 - 0,34	8 - 20	0,27 - 0,3
Reaktorityyppi	Leijupeti	Putki	Putki
Muita syöttöjä	DAO, VR, AR ja biosyötöt.	Muiden krakkereiden tuotteet, DAO, AR ja biosyötöt.	Ei tiedossa.
Tyypillinen päätuote	Bensiini	Diesel-luokan jakeet, petroli ja kaasuoily.	Bensiini, eteeni ja propeen.
Muita tuotteita	Kaasut, kiertoilyt ja pohjaily.	Nestekaasu, benziini ja raskas pohjatuotej.	Kaasut, kiertoilyt ja pohjaily.
Muodostuvia hiilivetyjä	Haaroittuneita ja syklisiä parafiineja, aromaatteja sekä paljon olefiineja.	Ei käytännössä ollenkaan olefiineja ja aromaattien osuus pieni.	Aromaatteja ja olefiineja.
Prosessityypin etuja	+ Joustava + Edullinen + Tärkeä prosessi bensiinin valmistuksessa.	+ Erittäin joustava. + Korkealaatuiset puhtaat tuotteet. + Aromaattien krakkaus + Vähän kevyitä jakeita	+ Mahdollista saada myös suhteellisen korkean oktaaniluvun bensiiniä kuten FCC:ssä.
Prosessityypin huonoja puolia	Tuote sisältää paljon olefiineja ja aromaatteja, joten ei ole niin hyvä dieselin valmistuksessa.	Huonolaatuisempi benziini, sekä investointi- ja operointikustannukset.	Vanhempaa teknologiaa. Katalyytin regenerointi hankalaa. Suurempien laitteiden hinta.
Yleisyys	Hyvin yleinen	Hyvin yleinen	Ei enää niin yleinen.
Variaatioita	Kevyiden olefiinien saannon maksimointi, kiertoilyt saannon maksimointi, raskaamman syötön krakkaus (RFCC, RCC, HOC)	Pakkaus- ja katalyyttivaihtoehtojen vuoksi useita käyttökohteita. Mieto vetykrakkaus, syöttöjen ja tuotteiden vedytys, raskaiden jakeiden "residue hydroconversion".	Kiintopatja ja kiertopatja reaktorirakenteet. Katalyytin nosto paineella tai "bucket lift"-menetelmällä.

SOVELTAVA OSA

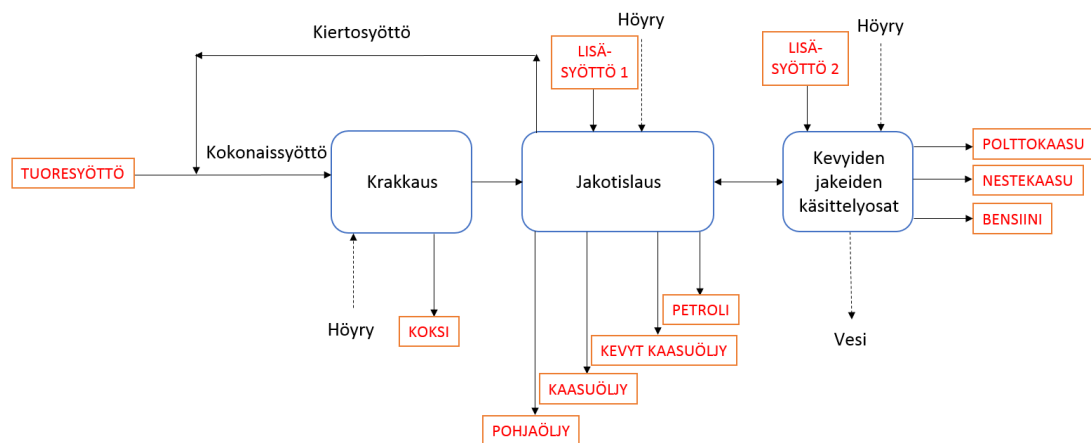
10 Syöttömuutosten vaikutus krakkausprosessin taseisiin

Soveltavassa osassa tarkasteltiin syöttömuutosten vaikutusta krakkausprosessin tuotajakaumaan ja taseisiin. Ensin tutustuttiin prosessiyksikköön virtaus- ja PI-kaavioiden avulla ja selvitettiin virtausmittauksien sijainnit. Tämän jälkeen rajattiin tasealue virtausmittausten ja prosessista otettujen näytteiden mukaan.

Syöttömuutosten vaikutusta krakkausprosessin taseisiin tarkasteltiin kolmella eri tuotantoajolla. Nämä olivat ns. *esireferenssikoeajo*, koeajo *syöttömuutoksella* ja *jälkireferenssikoeajo*. Tarkastelussa käytettiin hyödyksi prosessista tallennettua mittausdataa, sekä prosessista otettuja näytteitä.

10.1 Tutkimuskohde

Tutkimuskohteena oli Nesteen jalostamon tuotantolinjan krakkausosa. Alunperin tasealueen piti käsittää laajempi alue krakkausyksikön jälkeen, mutta ajallisista syistä alue rajattiin krakkausyksikön läheisyyteen (kuva 9). Tarkastelualue alkaa krakkaussyötön esilämmityksellä, sitä seuraa syötön krakkaus, jonka jälkeen krakkaustuote fraktioidaan jakotislauksessa. Jakotislauksen jälkeen jakeet johdetaan jatkokäsittelyihin, kierrätysvirtoihin tai varastoon, hieman jakeesta tai ajotavasta riippuen. Jakotislauksen pohjalta kierrätetään osa jakotislauksen tuotevirrasta (kiertosyöttö) takaisin krakkauksen syöttöön.



Kuva 9. Tutkimuskohteen yksinkertaistettu lohkokkaavio.

Krakkauksen *kokonaissyöttö* muodostuu *tuoresyötöstä* ja jakotislauksesta palautettavasta *kiertosyötöstä*. Perinteisesti tuoresyöttö on pääasiassa tyhjötislauksesta tulevaa kaasuöljyä (VGO), mutta siihen sekoitetaan myös muita öljynjalostuksen tuotantolinjan jakeita, jotka soveltuvat syötöiksi krakkaukseen. Prosessissa krakkaus tapahtuu lämmön ja katalyytin vaikutuksesta. Reaktion jälkeen katalyytti regeneroidaan ja sitä kierrätetään takaisin reaktoriin, kun taas reaktorin öljytuote siirtyy jakotislausyksikköön. Jakotislauksen ylitteestä osa kierrätettiin palautuksena jakotislauskolonniin ja osa siirtyy kaasujen talteenottoon (KTO). Muut tuotejakeet jakautuvat varastoon tai jatkokäsittelyyn menevään osaan ja erityyppisiin prosessikiertoja hyödyntäviin osiin. Osa jakotislauksen prosessikiirroista kierrätettiin lämmönvaihtimien kautta takaisin jakotislauskolonniin ja osa kiersi prosessiteknisistä syistä muiden prosessiyksiköiden kautta ennen kierrätystä takaisin jakotislauskolonniin.

10.2 Virtausmittausten selvitys

Virtausmittausten sijainnin selvittäminen aloitettiin virtauskaavioita ja prosessin seurantajärjestelmää tarkastelemalla. Prosessin seurantajärjestelmä ja virtauskaaviot eivät kuitenkaan sisältäneet riittävästi informaatiota, jotta virtausten säätöventtiilien ja virtausmittausten sijainnit olisivat olleet tarkasti identifioitavissa. Tästä syystä jatkettiin tarkastelua PI-kaavioiden avulla, joissa oli instrumenttien tarkat positiot. Selvitettiin aluksi suunnitellun, suuremman tarkastelualueen virtausmittaukset sekä positiot ja tämän

jälkeen virtausmittausten suuruudet haettiin hakujärjestelmällä. Hakujärjestelmään syötettiin haluttu ajanjakso ja mittausarvojen keskiarvoistamismenetelmä.

Virtausten massavirrat, joista ei ollut virtausmittausta, yritettiin määrittää tunnettujen massavirtausten ja aineen häviämättömyyden lain avulla. Mittausdatan aikaväliksi valittiin näytteidenottovuoro ja kaksi sitä edeltävää vuoroa ($3 \cdot 12 \text{ h} = 36 \text{ h}$). Tällä valinnalla saatiin näytteidenoton vaikutus virtausmittausten suuruuteen ja mahdolliset hetkelliset muutokset prosessissa minimoitua.

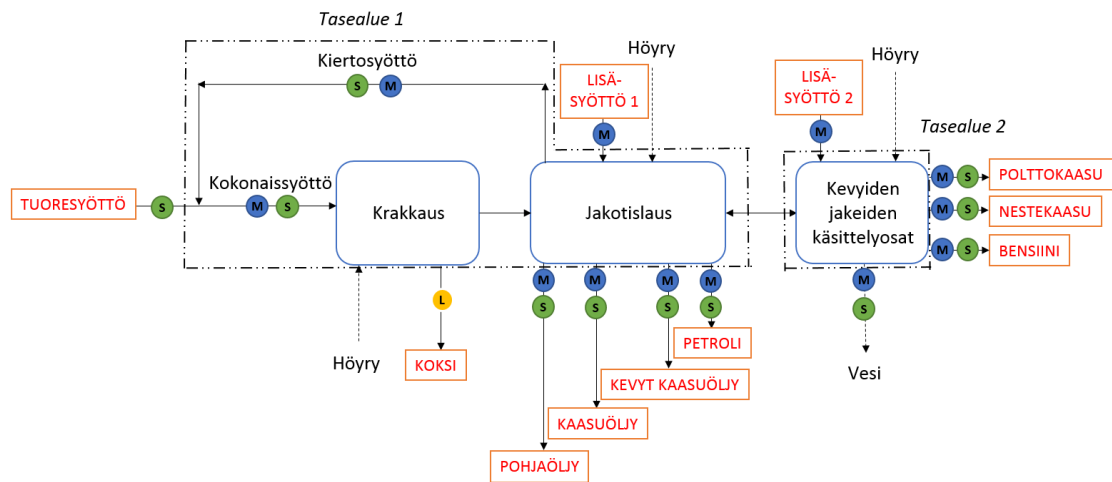
10.3 Tasealueen määrittely

Aluksi prosessialueesta piirrettiin lohkokaavio, jossa jokainen virtauskaavio merkattiin omaksi lohkokseen. Lohkojen välille merkattiin virtaukset ja myös mistä virtauksista oli otettu näyte.

Kun virtauskaavioiden jälkeen siirryttiin tarkastelemaan PI-kaavioita, havaittiin, että tarkastelualue sisältää huomattavasti enemmän syöttöjä muista prosessiyksiköistä ja kierrätyksiä kuin pelkät virtauskaaviot antoivat olettaa. Huomattiin, että tasealueen valinta muodostui vaativammaksi. Tasealue rajattiin ensin siten, että jokainen PI-kaavio muodostaisi oman tasealueensa. Tällöin virtausmittauksia ja näytteitä ei ollut riittävästi tuntemattomien virtausten määrittämiseen, eikä riittäviä oletuksia pystynyt tekemään. Seuraavaksi tasealue rajattiin yksittäisten prosessilaitteiden, kuten esimerkiksi tislaukskolonnien yli, mutta tällöinkin tuntemattomia virtauksia oli usein liikaa, eikä näytteitä ja virtausmittauksia pystytty hyödyntämään. Päätettiin, että keskitytään tarkastelussa vain krakkausreaktorin läheisyyteen ja tarkastellaan rajatumpaa aluetta tarkemmin.

Lopulta rajattiin tasealue tuotteiden osalta siten, että *pohjaöljyn* (ÖP), *kaasuöljyn* (KA), *kevyen kaasuöljyn* (KAK) ja *petrolin* (PE) massavirtausmittaukset otettiin läheltä jakotislausta (tasealue 1). *Bensiinin* (BE), *nestekaasun* (NK) ja *polttokaasun* (PK) massavirtausmittaukset saatiin tekemällä toinen tasealue kaasujen talteenoton yli, kuitenkin siten, että tasealueeseen tulisi mahdollisimman vähän muita syöttöjä tasealueen

ulkopuolelta (tasealue 2). Jakotislauksesta bensiini, nestekaasu ja polttokaasu poistuivat yhtenä yhdistettynä virtauksena. Nestekaasun, bensiinin, petrolin, kevyen kaasuöljyn, kaasuöljyn ja pohjaöljyn näytteet olivat samasta virtauksesta, mistä tasealueen massavirtaus oli mitattu. Polttokaasun näytteeseen oli sekoittunut hieman muita kaasuja (vaikutti tarkastelussa lähinnä rikkivedyn määrään), sillä massavirtausmittausten suhteen tehdyssä tasealueen rajauksessa ei ollut näytettä massavirtausta vastaavassa paikassa. Katalyytistä poltettavan koksen massavirtaukselle oli laskenta prosessin seurantajärjestelmässä. Kuvassa 10 on esitetty yksinkertaistettu lohkokaavio tasealueen rajauksesta, jossa taseessa huomioidut virtaukset on korostettu punaisella värillä ja kehyksillä. Kuvassa 10 on esitetty massavirtausmittaukset M-kirjaimella ja sinisellä värillä sekä otetut näytteet S-kirjaimella ja vihreällä värillä. Koksen massavirtauksen laskenta on merkitty kuvaan 10 L-kirjaimella ja keltaisella värillä.



Kuva 10. Tasealueen rajaus.

Tässä syöttö/tuote-tarkastelutavassa valitulla alueella oli kolme syöttöä: *tuoresyöttö*, yhdistetty nestevirtaus toisesta prosessista ja/tai hylkytuotteista (pääasiassa bensiini- ja dieseljakeita [44], *lisäsyöttö 1*) sekä kaasut muista prosesseista (*lisäsyöttö 2*). Lisäsyöttöjä 1 ja 2 ei krakata, vaan ne syötetään prosessiin krakkauksen jälkeen. Lisäsyötön 2 koostumuksen arvioitiin olevan pääasiassa polttokaasua, nestekaasua sekä bensiiniä [44], sillä se syötettiin jakotislauksen ylimenosäiliöön, jonka virtaukset rajattiin tasealueen 2 sisälle.

Tasealueeseen tulevista lisäsyötöistä 1 ja 2 ei ollut näytteitä. Lisäsyöttöön 1 oli virtausmittaus, kun taas lisäsyöttö 2 koostui useista virtauksista ja sen suuruus arvioitiin tarkastelemalla PI-kaavioita tasealueen ulkopuolella ja niissä olevia virtausmittauksia. Tasealue sisälsi myös höyrösyöttöjä ja vedenpoistoa, mutta vesitaseen osuutta tarkasteltiin erikseen yhdistämällä tasealueet 1 ja 2.

10.4 Massavirtaukset

Massavirtauksia vertailtaessa pidetään esireferenssiä vertailutasona (0-taso). Massavirtauksia tarkastelemalla huomattiin, että vaikka kokonaissyöttö voidaan olettaa lähes yhtä suureksi kaikissa kolmessa koeajossa, niin kiertosyötön ja lisäsyötön 1 massavirtauksen suuruudessa oli vaihtelua. Jälkireferenssissä oli selvästi suurin kiertosyöttö, kun taas esireferenssissä oli kahdesta muusta koeajosta selvästi poikkeava lisäsyötön 1 suuruus (taulukko 13).

Taulukko 13. Erot kiertosyötön ja lisäsyötön 1 massavirtauksissa suhteessa esireferenssikoeajoon.

	ESIREFERENSSI	SYÖTTÖMUUTOS	JÄLKIREFERENSSI
Kiertosyöttö	0 %	-12 %	41 %
Lisäsyöttö 1	0 %	-47 %	-54 %

Kun tarkasteltiin syöttöjen (tuoresyöttö, lisäsyöttö 1 ja lisäsyöttö 2) kokonaismassavirtausta ja tuotteiden (PK, NK, BE, PE, KAK, KA, ÖP ja koksi) yhteenlaskettua massavirtausta, niin huomattiin, että tuotteiden yhteenlaskettu massavirta oli n. 3 – 5 % suurempi kuin syöttöjen. Tämä ylimääräinen massavirtauksen osuus, $\dot{m}_{ylimäärä}$, vähennettiin tuotteista jaekohtaisesti tuotejakauman mukaan yhtälöllä 15. Täsmäys tehtiin tuotteiden puolelle, sillä arvioitiin, että siellä on enemmän mittauksia ja täten suurempi todennäköisyys mittausvirheelle. Tarkastelun kohteena oli krakkauksen tuotejakeiden suhteelliset muutokset, eikä pienet kokonaisvirtausten virheet olleet niin oleellisia. Tästä syystä tuotteiden puolelle tehtävä täsmäys koettiin tarkkuudeltaan riittäväksi.

$$\dot{m}_{i,täsmätty} = \dot{m}_{i,tot} - x_i * \dot{m}_{ylimäärä}, \quad (15)$$

missä \dot{m} = massavirta [t/h]

x = massaosuus jakeessa

i = tuotejake, (PK, NK, BE, PE, KAK, KA tai ÖP)

11 Lisäsyöttöjen 1 ja 2 jakeiden vaikutuksen arvioiminen

Kiinnostuksen kohteena oli, miten tuoresyöttö jakautuu eri jakeisiin krakkauksen jälkeen. Tästä syystä lisäsyöttöjen 1 ja 2 osuudet vähennettiin tuotejakeiden massavirtauksista, sillä ne syötettiin prosessiin krakkauksen jälkeen.

Lisäsyötöistä 1 ja 2 ei ollut näytettä, joten niiden koostumusta ja jakautumista eri jakeisiin arvioitiin Aspen-simulaatio-ohjelmalla, tuoresyötön ja tuotteiden vedyn ja hiilen suhdetta vertailemalla, sekä happi- ja rikkitasetarkastelulla. Lisäsyöttöjen 1 ja 2 koostumuksella on suuri vaikutus tulosten tulkinnessa, sillä esimerkiksi esireferenssikoeajossa lisäsyöttö 1 on massavirtaukseltaan jopa suurempi kuin osa yksittäisistä tasealueen tuotejakeista. Lisäsyöttöjen 1 ja 2 arvioitua koostumukset muuttavat olennaisesti tuotejakeiden massavirtauksia.

11.1 Vedyn, hiilen, hapen ja rikin massaosuudet näytteissä

Tuoresyötöstä sekä tuotteiden bensiinistä, petrolista, kevyestä kaasuöljystä, kaasuöljystä ja pohjaöljystä oli analysoitu vedyn, hiilen, hapen ja rikin pitoisuudet. Nestekaasun ja polttokaasun sisältämien hiilivetyjen mooliosuudet, sekä polttokaasun rikkivety, hiilidioksidi ja hiilimonoksidi oli analysoitu kaasukromatografilla. Kaasukromatografien tuloksista laskettiin nestekaasun ja polttokaasun alkuaineiden massaosuudet. Alkuaineiden massat kaasukomponentteittain laskettiin yhtälöllä 16. Kaasunäytteen hiilen, vedyn, hapen ja rikin massaosuudet laskettiin yhtälöllä 17 näytteessä olevan alkuaineen j kokonaismassan $m_{j,tot}$ avulla.

$$m_{i,j} = x_i * lkm_{alkuaineatomit\ i, molekyylissä\ j} * M_j * kmol, \quad (16)$$

missä m = massa [kg]

lkm = alkuaineen atomien lukumäärä molekyylissä

M = alkuaineen moolimassa [kg/kmol]

i = kaasukomponentti

j = alkuaine.

$$x_j = \frac{m_{j,tot}}{m_{hiili,tot} + m_{vety,tot} + m_{happi,tot} + m_{rikki,tot}} \quad (17)$$

11.2 Vedyn, hiilen, hapen ja rikin massavirtaukset tuoresyötössä ja tuotteissa

Kun vedyn, hiilen, hapen ja rikin massaosuudet olivat tiedossa tuotejakeissa ja tuoresyötössä, laskettiin vedylle, hiilelle, hapelle ja rikille erikseen alkuaineiden virtauskohtaiset massavirtaukset yhtälöllä 18. Tarkastelussa koksitiin sisältävän pelkkää hiiltä.

$$\dot{m}_i = x_i * \dot{m}_{tot} \quad (18)$$

11.3 Lisäsyöttöjen 1 ja 2 massavirtausten osuuksien arviointi tuotejakeissa

Lisäsyötön 1 tiedettiin olevan bensiini- sekä dieseljakeita ja lisäsyötön 2 arvioitiin olevan polttokaasu-, nestekaasu- sekä bensiinijakeita [44]. Näille määritettiin massaosuudet (yhteensä 7 kpl: z_{PK} , z_{NK} , z_{BE} , y_{BE} , y_{PE} , y_{KAK} ja y_{KA}). Massaosuuksien avulla vähennettiin lisäsyöttöjen 1 ja 2 osuus tuotejakeiden massavirtauksista $\dot{m}_{i,tot}$, jotta saadaan selville tuoresyötöstä syntyvä krakkauksen todellinen tuotejakauma (yhtälöt 19 - 27).

$$z_{PK} + z_{NK} + z_{BE} = 1, \quad (19)$$

missä z_{PK} = lisäsyötön 2 polttokaasujakeen massaosuus
 z_{NK} = lisäsyötön 2 nestekaasujakeen massaosuus
 z_{BE} = lisäsyötön 2 bensiinijakeen massaosuus.

$$y_{BE} + y_{PE} + y_{KAK} + y_{KA} = 1, \quad (20)$$

missä y_{BE} = lisäsyötön 1 bensiinijakeen massaosuus
 y_{PE} = lisäsyötön 1 petrolijakeen massaosuus
 y_{KAK} = lisäsyötön 1 kevyen kaasuöljyjakeen massaosuus
 y_{KA} = lisäsyötön 1 kaasuöljyjakeen massaosuus.

$$\dot{m}_{PK} = \dot{m}_{PK,tot} - \dot{m}_{PK,lisäsyöttö\ 1} = \dot{m}_{PK,tot} - z_{PK} * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 2} \quad (21)$$

$$\dot{m}_{NK} = \dot{m}_{NK,tot} - z_{NK} * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 2} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{BE} &= \dot{m}_{BE,tot} - \dot{m}_{BE,lisäsyöttö\ 2} - \dot{m}_{BE,lisäsyöttö\ 1} \\ &= \dot{m}_{BE,tot} - z_{BE} * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 2} - y_{BE} * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 1} \end{aligned} \quad (23)$$

$$\dot{m}_{PE} = \dot{m}_{PE,tot} - y_{PE} * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 1} \quad (24)$$

$$\dot{m}_{KAK} = \dot{m}_{KAK,tot} - y_{KAK} * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 1} \quad (25)$$

$$\dot{m}_{KA} = \dot{m}_{KA,tot} - y_{KA} * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 1} \quad (26)$$

$$0 \leq z_{PK}, z_{NK}, z_{BE}, y_{BE}, y_{PE}, y_{KAK}, y_{KA} \leq 1 \quad (27)$$

Esireferenssissä ja jälkireferenssissä oletettiin, että lisäsyötöistä 1 ja 2 muodostuvien jakeiden koostumukset hiilen, vedyn, hapen ja rikin osalta ovat samat kuin tuotteissa. Syöttömuutoksiajossa käytettiin taas esi- ja jälkireferenssin analyysitulosten keskiarvoa lisäsyöttöjen 1 ja 2 koostumukselle, sillä syöttömuutos vaikutti tuotteiden analyysitulosten perusteella tuotteiden koostumuksiin ja lisäsyötöt 1 ja 2 tulivat prosessinosista, joihin syöttömuutos ei vaikuta.

Jotta yhtälöryhmällä olisi yksikäsitteinen ratkaisu, pitää toisistaan riippumattomia yhtälöitä olla vähintään yhtä monta kuin muuttujia. Tässä vaiheessa muuttujia oli

seitsemän (z_{PK} , z_{NK} , $z_{BE, BE}$, y_{PE} , y_{KAK} ja y_{KA}), ja toisistaan riippumattomia yhtälöitä vain kolme. Toisistaan riippumattomat yhtälöt olivat yhtälöt 19, 20 ja yhtälö, jossa tuoresyöttö on yhtä suuri kuin tuotteiden kokonaismassavirta, kun tuotteiden massavirrasta on vähennetty lisäsyötöt 1 ja 2.

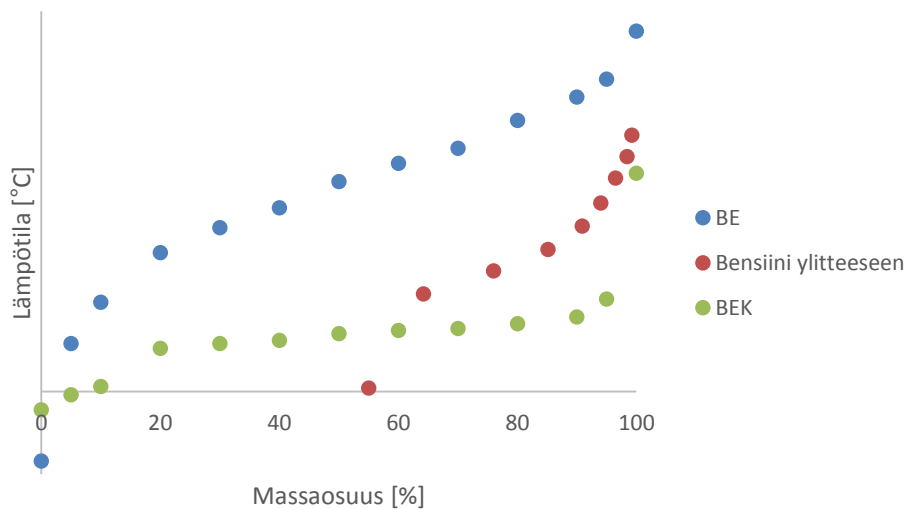
11.3.1 Aspen Plus -tarkastelu lisäsyötölle 2

Muuttujien (lisäsyöttöjen 1 ja 2 massaosuuksien) määrää vähennettiin tarkastelemalla lisäsyöttöä 2. Lisäsyöttö 2 tuli pääasiassa saman tyyppisistä prosessin osista (säiliöistä), kuin mihin se tarkastelualueella syötettiin. Lisäsyöttö 2 tuli tasealueelle säiliöistä, joissa on neste- ja kaasufaasia, paine vaihteli noin ± 30 kPa ja lämpötila oli noin $2 - 10$ °C pienempi kuin tasealueen säiliössä. Lisäsyöttö 2 muodostui kyseisten säiliöiden ylitteistä. Nämä asiat huomioon ottaen lisäsyötön 2 koostumuksen oletettiin olevan sama kuin jakotislauksen ylitesäiliön ylitteen koostumus.

Jakotislauksen ylitesäiliön ylitteen koostumus arvioitiin Aspen Plus –simulointiohjelmistolla käyttäen esireferenssiajaoa. ”Method Filter” oli ”Refinery” ja ”Base Method” oli ”RK-SOAVE”. Krakkauksen bensiinituotteesta oltiin analysoitu tislauksikäyrä kaasukromatografitislauksella ja tiheys. Bensiini syötettiin Aspeniin ”Assay”-valintana tislauksikäyrän ja tiheyden perusteella. Nestekaasun ja polttokaasun hiilivetykomponentit lisättiin Aspeniin kaasukromatografianalyysien perusteella ”Conventional”-molekyyleinä.

Ylimenosäiliötä simuloitiin yksinkertaisella ”Flash2”-kolonnilla. Syötön suuruus kolonniin oli tasealueen tuotebensiinin, -nestekaasun ja -polttokaasun yhteenlaskettu massavirta ja syötön koostumukset kopioitiin suoraan krakkauksen tuotteista. Kolonnin olosuhteet (lämpötila ja paine) olivat samat kuin krakkausprosessin ylitesäiliön olosuhteet esireferenssiajossa, mutta olosuhteet vastasivat hyvin myös kahta muuta koeajoa. Kolonnin ylitteen ulostulo pidettiin samassa paineessa kuin ”Flash2”-kolonni, mutta sen kaasufaasin osuus oli 1. Vastaavasti alitteena tuleva virtaus asetettiin kolonnin lämpötilaan ja kaasufaasin osuus oli 0.

Simulaation perusteella havaittiin, että kaikki simuloinnin syötön metaani, 98 m-% syötön etaanista, 99 m-% syötön eteenistä sekä 95 m-% syötön propaanista ja propeenista poistuu ylitteenä. Tislauskäyränä simuloinnin syöttöön sijoitetun bensiinin osuus simuloinnin ylitteessä oli 29 m-%, mutta alkuperäistä tislauskäyrää kevyempiä komponentteja. Kuvassa 11 on esitetty tasealueen tuotebensiinin (eli simulaation syötön bensiinin) BE tislauskäyrä (GC-tislaus), Aspen-simulaation ylitteeseen päätyvän osan tislauskäyrä ja tasealueen ulkopuolelta esireferenssissä otetun kevyen bensiinin BEK tislauskäyrä (GC-tislaus).

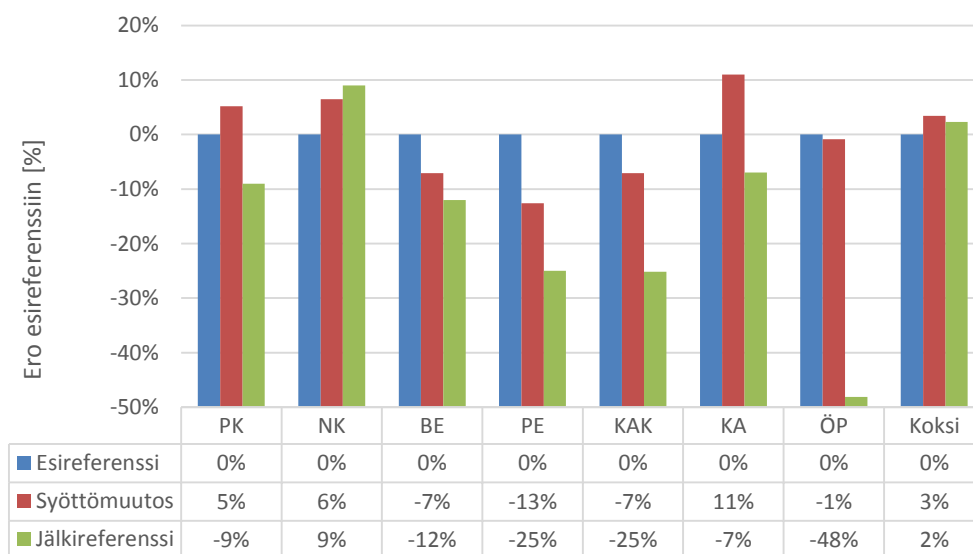


Kuva 11. Tasealueen tuotebensiinin, Aspen-simulaation ylitteenä poistuvan bensiinin ja kevytbensiinin (BEK) tislauskäyrät.

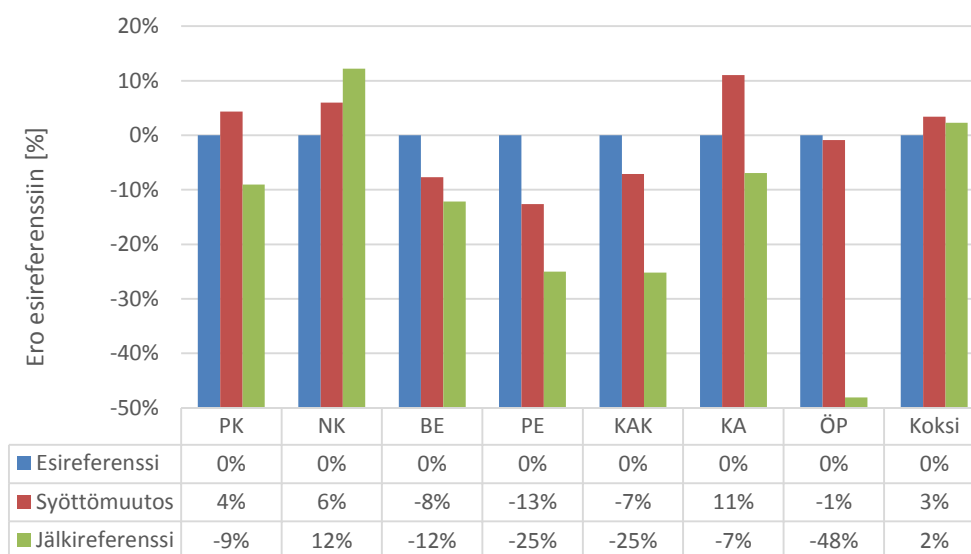
Aspen-simulaation perusteella pääteltiin, että lisäsyötössä 2 on 29 m-% (z_{BE}) bensiiniä, mutta se on koostumukseltaan kevyempää kuin tasealueelta poistuva bensiini. Likimain kaikki Aspen-simulaation syötössä olevat C1 - C2 -jakeet poistuivat ylitteenä. Tästä syystä oletettiin, että lisäsyötöstä 2 on 32 m-% (z_{PK}) polttokaasua (kaikki poistuu ylitteenä) ja puuttuvat 39 m-% (z_{NK}) on nestekaasua. Lisäsyötön 2 koostumuksen oletettiin olevan sama kaikissa kolmessa koeajossa, sillä tasealueen lisäsyöttöjen 1 ja 2 osuus pyrittiin pitämään vakiona koeajojen ajan [44].

Kuvassa 12 on esitetty tuotejakeiden massavirtausten suuruudet suhteessa esireferenssikoeajoon ennen lisäsyöttöjen 1 ja 2 osuuksien poistoa tuotejakeista. Kuvissa

on valittu esireferenssi vertailukohteeksi (0-taso), sillä se oli operoinnin kannalta lähempänä syöttömuutoskoeajoa. Jälkireferenssi on pidetty kuvissa mukana, jos halutaan verrata koeajoon, jossa on suurempi kiertosyöttö. Kuvassa 13 on esitetty tuotejakeiden suhteelliset erot esireferenssikoeajoon, kun lisäsyöttö 2 on huomioitu. Kuvissa 12 ja 13 ei ole juurikaan eroa, sillä lisäsyöttö 2 on jokaisessa koeajossa samaa suuruusluokkaa ja lisäsyötön 2 on oletettu olevan samaa koostumusta kaikissa ajoissa. Tuotesaantojen kuvaajia tarkastellessa tulisi huomioida, että esimerkiksi bensiinissä yhden prosentin muutos vastaa suurempaa massavirtausta kuin muissa jakeissa, sillä bensiinituotteen massavirtaus on kaikissa koeajoissa suurin. Pohjaöljy on jälkireferenssissä huomattavasti pienempi, sillä jälkireferenssissä oli massavirtaukseltaan suurempi kiertosyöttö, joka otettiin pohjaöljyn tapaan jakotislauskolonnin pohjalta. Tuotejakeet oli lisäksi normitettu ajon kokonaissyötön mukaan, jotta pieni vaihtelu kokonaissyötössä saataisiin huomioitua arvioinneissa.



Kuva 12. Tuotesaantojen muutokset suhteessa esireferenssikoeajoon (0-taso), kun lisäsyöttöjä 1 ja 2 ei ole huomioitu.



Kuva 13. Tuotesaantojen muutokset suhteessa esireferenssikoeajoon (0-taso), kun lisäsyöttö 2 on huomioitu.

Aspen Plus -tarkastelun jälkeen muuttujien määrä oli vähentynyt neljään (y_{BE} , y_{PE} , y_{KAK} ja y_{KA}), mutta toisistaan riippumattomia yhtälöitä oli edelleen vain kolme.

11.3.2 Lisäsyötön 1 koostumuksen arviointi

Lisäsyötön 1 jakeiden massaosuuksia (y_{BE} , y_{PE} , y_{KAK} ja y_{KA}) tarkasteltiin Excel- taulukkolaskentaohjelman ”ratkaisin”-toiminnolla, jossa tavoitesolukseksi asetettiin syötön ja tuotteiden vety-hiili-suhteen erotus ja kohteeksi ”arvo 0”. Tavoitteena oli vety-hiili-suhteen erotuksen ratkaisun ja osiossa ”11.4 Rikki- ja happitase” ratkaisun tuloksien yhdistäminen ja tällöin riippumattomien yhtälöiden määrä olisi riittänyt määrittämään muuttujille yksikäsitteiset arvot. Tämä ei kuitenkaan onnistunut tuotteista puuttuvan rikin ja hapen vuoksi. Lisäsyötölle 1 arvioitiin todennäköisin koostumus pelkän vety-hiili-suhteen avulla.

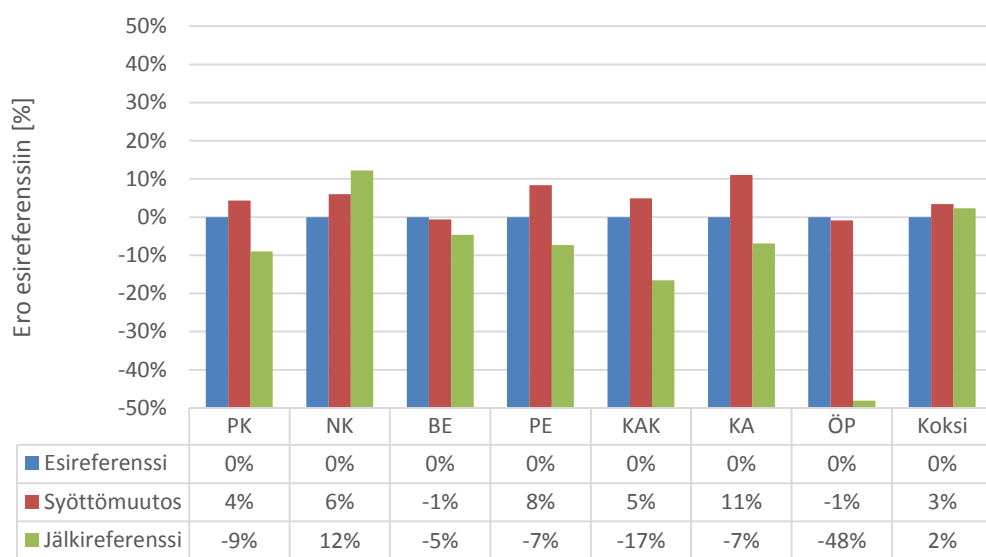
Lisäsyötön 2 bensiinin koostumukselle käytettiin kuvassa 11 esiintyvän kevytbensiinin koostumusta. Koska vety-hiili-suhde on eri suuruinen tuotejakeesta riippuen, asetettiin tuoresyötön ja tuotteiden vety-hiili-suhteen erotus lähelle nollaa lisäsyötön 1 sisältämän jakeiden massaosuuksia muuttamalla ja yhtälöiden 18 - 29 avulla.

$$\frac{\dot{m}_{vety,tot,tuotteet}}{\dot{m}_{hiili,tot,tuotteet}} - \frac{\dot{m}_{vety,tuoresyöttö}}{\dot{m}_{hiili,tuoresyöttö}} = 0 \quad (28)$$

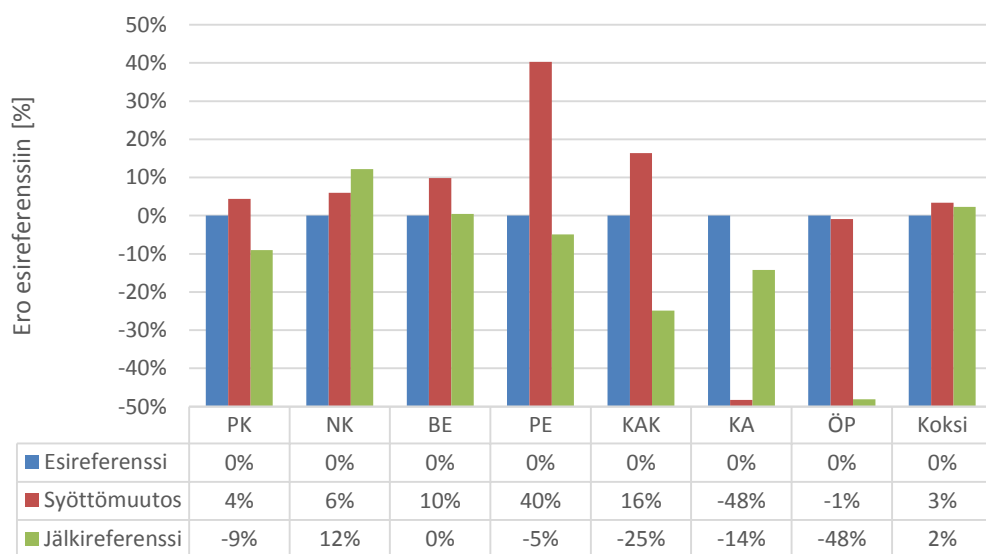
$$\begin{aligned} \dot{m}_{i,tot,tuotteet} = & x_{i,PK}(\dot{m}_{PK,tot} - 0,32 * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 2}) \\ & + x_{i,NK}(\dot{m}_{NK,tot} - 0,39 * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 2}) + x_{i,BEK} * 0,29 * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 2} \\ & + x_{i,BE}(\dot{m}_{BE,tot} - 0,29 * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 2} - y_{BE} * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 1}) \\ & + x_{i,PE}(\dot{m}_{PE,tot} - y_{PE} * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 1}) + x_{i,KAK}(\dot{m}_{KAK,tot} - y_{KAK} * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 1}) \\ & + x_{i,KA}(\dot{m}_{KA,tot} - y_{KA} * \dot{m}_{lisäsyöttö\ 1}) + \dot{m}_{i,öP} + \dot{m}_{i,koksi}, \end{aligned} \quad (29)$$

missä i = ratkaistava alkuaine, vety, hiili, happi tai rikki.

Lisäsyötön 1 koostumusta arvioitiin kahdella eri tavalla käyttäen Excel-
taulukkolaskentaohjelman ratkaisinta. Ensimmäisessä tavassa ratkaistiin syötön ja
tuotteiden vety-hiili-suhteen avulla lisäsyötön 1 massaosuudet esireferenssille. Tällöin
oletettiin lisäsyötön 1 olevan samaa koostumusta myös syöttömuutostokoeajossa ja
jälkireferenssissä. Tähän tarkasteluun valittiin esireferenssi siitä syystä, että sen
kiertosyötön ja tuoresyötön suhde oli lähellä syöttömuutostokoeajon suhdetta, kun taas
jälkireferenssissä oli korkeampi kiertosyöttö. Tavassa kaksi annettiin lisäsyötön 1 erota
koostumukseltaan kolmessa koeajossa, eli ratkaisimella täsmättiin vety-hiili-suhte
koeajokohtaisesti. Kuvissa 14 ja 15 on esitetty esimerkkinä näillä ratkaisutavoilla saadut
tuotejakeiden suuruudet suhteessa esireferenssikoeajoon. Ongelmana oli, että ratkaisin
antoi vieläkin useita ratkaisuja lisäsyötön 1 massaosuuksille, sillä muuttujia oli enemmän
kuin riippumattomia yhtälöitä. Erääksi ratkaisuksi valittiin sellaiset massaosuudet, joiden
jakauma oli tasaisempi. Lisäksi muuttujien ratkaisut eivät riittäneet tasapainottamaan
syöttömuutostokoeajon tuoresyötön ja tuotteiden vety-hiili-suhdetta täysin, vaan tuotteista
puuttui vieläkin vetyä. Taulukossa 14 on ilmoitettu kuvassa 14 ja 15 olevan lisäsyöttö 1:n
massaosuudet. Taulukossa 15 on esitetty yhtälön 28 kokonaistuotteen ja syötön vety-hiili-
suhteen erotus.



Kuva 14. Tuotesaantojen muutokset suhteessa esireferenssikoeajoon, kun lisäsyötön 1 on oletettu olevan kaikissa ajoissa esireferenssin koostumusta. Lisäsyötön 1 massaosuudet: $y_{BE} = 0,45$, $y_{PE} = 0,35$, $y_{KAK} = 0,20$ ja $y_{KA} = 0$ (tapa 1).



Kuva 15. Tuotesaantojen muutokset suhteessa esireferenssikoeajoon, kun lisäsyöttö 1 on arvioitu koeajokohtaisesti (tapa 2).

Taulukko 14. Massaosuuksien ratkaisut tavalla 1 ja tavalla 2.

	Tapa 2			
	Tapa 1	Esireferenssi	Syöttömuutos	Jälkireferenssi
Lisäsyöttö 1:				
BE, y_{BE}	0,45	0,45	0	0,21
PE, y_{PE}	0,35	0,35	0	0,32
KAK, y_{KAK}	0,2	0,2	0	0,33
KA, y_{KA}	0	0	1	0,14
yhteensä	1	1	1	1
Lisäsyöttö 2:				
PK, z_{PK}	0,32	0,32	0,32	0,32
NK, z_{NK}	0,39	0,39	0,39	0,39
BEK, z_{BE}	0,29	0,29	0,29	0,29
yhteensä	1	1	1	1

Taulukko 15. Yhtälöillä 28 ja 29 ratkaistu kokonaistuotteen ja tuoresyötön välisen vety-hiili-suhteen erotus.

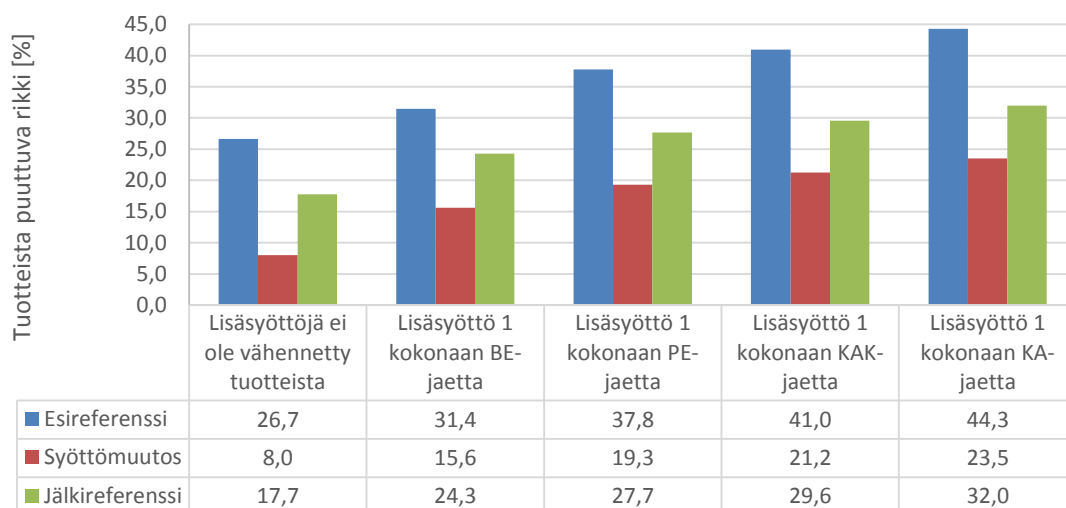
	Esireferenssi	Syöttömuutos	Jälkireferenssi
Tapa 1:			
Vety-hiili-suhteen erotus [%]	0,00	-0,33	-0,07
Tapa 2:			
Vety-hiili-suhteen erotus [%]	0,00	-0,15	0,00

Kuvia 14 ja 15 vertailemalla voidaan nähdä, miten suuri vaikutus lisäsyöttöjen 1 ja 2 koostumuksella on tuotejakeisiin. Taulukkoa 14 ja tuotteiden vety-hiili-suhdetta tarkastelemalla havaittiin, että ratkaisimella ratkaistu lisäsyötön 1 koostumus on hyvin erilainen etenkin syöttömuutuskoeajossa (tapa 2). Tarkastelu todettiin herkäksi vedyn määrälle, ja tällöin olisi erittäin tärkeää saada mahdollisimman suuri osa vedystä huomioitua laskuissa.

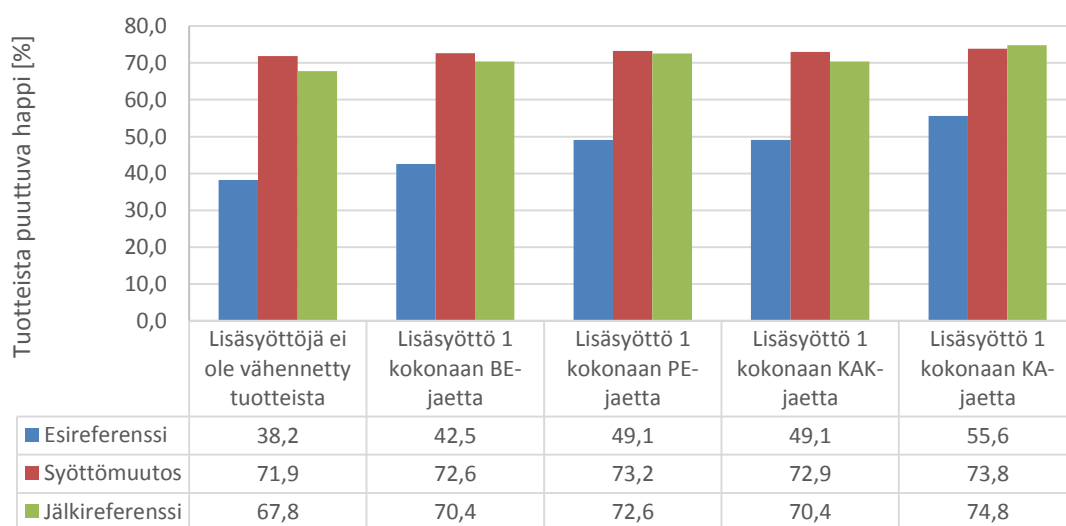
11.4 Rikki- ja happitase

Rikki- ja happitaseen avulla tarkasteltiin tuoresyötössä ja tuotteissa olevaa rikin ja hapen määrää, sekä niiden riippuvuutta lisäsyötön 1 jakeiden osuuksista. Tarkastelussa on käytetty yhtälöitä 20 - 29. Tarkastelusta tehtiin se johtopäätös, että kaikilla lisäsyötön 1 koostumuksilla, tuotteista puuttuu sekä rikkiä että happea. Kuvissa 16 ja 17 on esitetty

tuotteista puuttuvan rikin ja hapen määrä, kun lisäsyötön 1 on oletettu olevan pelkästään yhtä jaetta ($y_{BE} = 1, y_{PE} = 1, y_{KAK} = 1$ tai $y_{KA} = 1$). Kuvissa 16 ja 17 on esitetty myös puuttuvan rikin ja hapen määrä, kun lisäsyöttöjä ei ole vähennetty tuotteista. Rikkitaseessa on huomioitu myös prosessista poistuvan veden rikkipitoisuus.



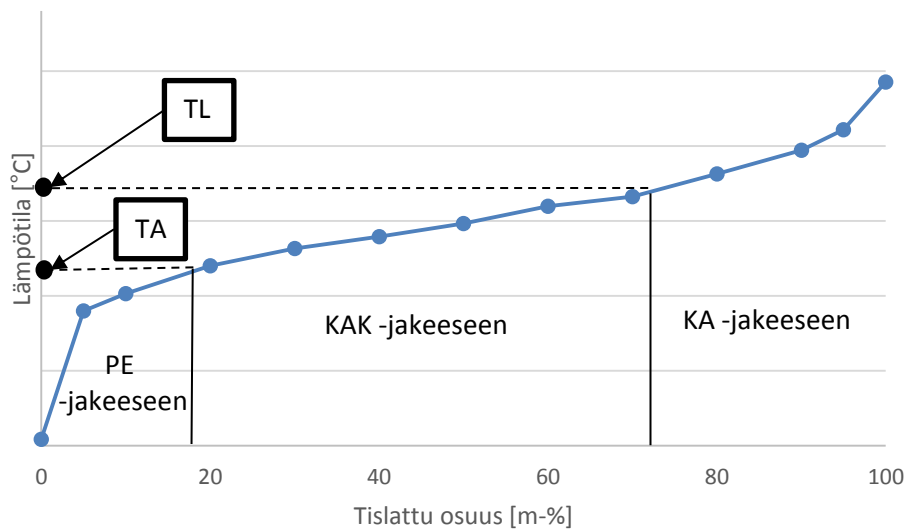
Kuva 16. Puuttuvan rikin osuus kokonaistuotteessa suhteessa tuoresyötön rikkiin.



Kuva 17. Puuttuvan hapen osuus kokonaistuotteessa suhteessa tuoresyötön happeen.

11.5 Tislauskäyrätarkastelu

Tuotejakeille tehtiin tarkastelu niiden tislauskäyrien ja ennalta määrättyjen jakeiden kiehumis-alueiden avulla. Tällä tarkastelulla yritettiin havaita, miten tuotejakaumat poikkesivat koeajokohtaisesti toisistaan. Koeajojen tuotejakeet saattavat poiketa toisistaan esimerkiksi jakotislauskolonnin operoinnin vaikutuksesta ja krakkauksen syöttöön palautettavan kiertosyötön koostumuksen vaikutuksesta. Ideana oli, että jos esimerkiksi kevyen kaasuöljyn tuotejakeessa oli tislauskäyrän mukaan kevyen kaasuöljyn kiehumis-aluetta kevyempiä jakeita, siirrettiin tämä osuus petrolijakeeseen. Jos taas tislauskäyrän mukaan jakeessa oli raskaampia komponentteja, niin ne siirrettiin kaasuöljyn jakeeseen. Kuvassa 18 on esitetty kevyen kaasuöljyn tislauskäyrä ja kevyelle kaasuöljylle arvioidut laitespesifit kiehumis-alueen alkulämpötila TA ja kiehumis-alueen alueen loppulämpötila TL . Tarkastelu suoritettiin jakeille petrolijakeesta raskaampiin jakeisiin. Tarkastelussa otettiin huomioon myös kiertosyöttönä toimiva kiertoöljy (KÖ), joka sijoittuu kiehumis-alueeltaan pohjaöljyn ja kaasuöljyn väliin.



Kuva 18. Tuotteiden tislauskäyrätarkastelulla tasatut jakeet. Esimerkki KAK-jakeesta.

Kuvan 18 esimerkkiä käyttäen kevyen kaasuöljyjakeen uusi massavirtaus $\dot{m}_{KAK,uusi}$ voitiin laskea yhtälöllä 32, ja muiden jakeiden yhtälöillä 30, 31 ja 33 - 35.

Tarkat massaosuudet kiehumaa-alueen päätepisteen lämpötilassa on otettu lineaarisella interpoloinnilla läheisten mittauspisteiden välistä.

$$\dot{m}_{BE,uusi} = \dot{m}_{BE,tot} + x_{PE,TA}\dot{m}_{PE,tot} \quad (30)$$

$$\dot{m}_{PE,uusi} = (x_{PE,TL} - x_{PE,TA})\dot{m}_{PE,tot} + x_{KAK,TA}\dot{m}_{KAK,tot} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{KAK,uusi} &= (1 - x_{PE,TL})\dot{m}_{PE,tot} + (x_{KAK,TL} - x_{KAK,TA})\dot{m}_{KAK,tot} \\ &+ x_{KA,TA}\dot{m}_{KA,tot} \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{KA,uusi} &= (1 - x_{KAK,TL})\dot{m}_{KAK,tot} + (x_{KA,TL} - x_{KA,TA})\dot{m}_{KA,tot} \\ &+ x_{KÖ,TA}\dot{m}_{KÖ,tot} \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{KÖ,uusi} &= (1 - x_{KA,TL})\dot{m}_{KA,tot} + (x_{KÖ,TL} - x_{KÖ,TA})\dot{m}_{KÖ,tot} \\ &+ x_{ÖP,TA}\dot{m}_{ÖP,tot} \end{aligned} \quad (34)$$

$$\dot{m}_{ÖP,uusi} = (1 - x_{KÖ,TL})\dot{m}_{KÖ,tot} + (x_{ÖP,TL} - x_{ÖP,TA})\dot{m}_{ÖP,tot}, \quad (35)$$

missä $x_{i,TA}$ = jakeen i massaosuus tislaukikäyrän pisteessä TA
 $x_{i,TL}$ = jakeen i massaosuus tislaukikäyrän pisteessä TL.

Taulukossa 16 on esitetty kuinka monta prosenttia tuotejakeesta kuului kiehumaa-alueeltaan alkuperäisiin prosessin tuotevirtauksiin. Taulukossa 17 on esitetty yhtälöillä 30 - 35 laskettujen kiehumaa-alueiden määrittämien massavirtausten ero suhteessa alkuperäisiin prosessista mitattuihin massavirtausmittauksiin. Taulukoiden 16 ja 17 tuotteissa ovat mukana lisäsyötöt 1 ja 2. Taulukoita tarkasteltaessa on myös huomioitava, että kiertosyötöstä muihin jakeisiin siirretyt osuudet eivät kuulu tasetarkastelun piiriin, sillä kiertosyöttö oli rajattu tasealueen sisälle. Taulukossa 17 esiintyvän jälkireferenssin pohjaöljyjakeen suuri prosentuaalinen muutos johtuu prosessin kiertoöljyn sisältämän pohjaöljyn siirtymisestä pohjaöljyjakeeseen.

Taulukko 16. Prosenttiosuus tuotteissa, joka ennalta määrättyjen kiehumaa-alueiden perusteella kuuluu kyseiseen tuotekakeeseen.

	Esireferenssi	Syöttömuutos	Jälkireferenssi
Polttokaasu	-	-	-
Nestekaasu	-	-	-
Bensiini	-	-	-
Petroli	63 %	64 %	63 %
Kevyt kaasuöljy	50 %	53 %	54 %
Kaasuöljy	62 %	61 %	68 %
Kiertoöljy	61 %	60 %	54 %
Pohjaöljy	51 %	43 %	52 %

Taulukko 17. Kiehumaa-alueilla korjattujen jakeiden massavirtauksen suuruuden muutokset verrattuna prosessista mitattuihin jakeiden massavirtauksiin.

	Esireferenssi	Syöttömuutos	Jälkireferenssi
Polttokaasu	-	-	-
Nestekaasu	-	-	-
Bensiini	3 %	2 %	2 %
Petroli	0 %	3 %	-2 %
Kevyt kaasuöljy	-13 %	-6 %	-4 %
Kaasuöljy	8 %	-7 %	8 %
Kiertoöljy	-2 %	7 %	-32 %
Pohjaöljy	1 %	-8 %	146 %

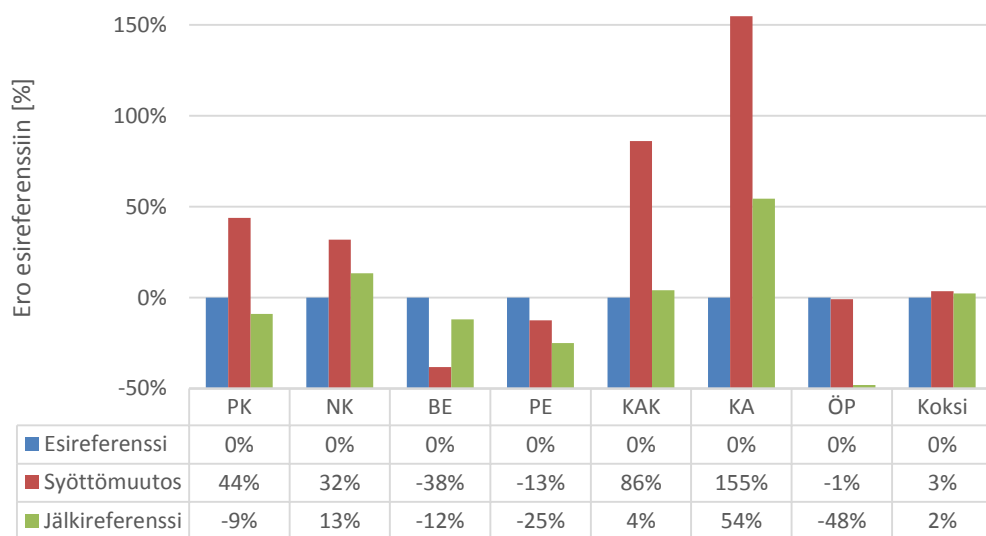
12 Virhetarkastelu

Virhetarkastelussa arvioitiin aluksi lisäsyöttöjen 1 ja 2 koostumuksen arvioinnista aiheutuvaa virhettä esimerkillä. Esimerkissä esitettiin syöttömuutoskoeajon bensiinijakeen suurin muutos lisäsyöttöjen 1 ja 2 koostumusta vaihtelemalla.

Tuotekäytön maksimivirhettä tarkasteltiin myös kokonaisdifferentiaalilla. Kokonaisdifferentiaalitarkastelun tuotevirtauksien laskutoimituksissa käytettiin massavirtausten lukuarvoja ennen lisäsyöttöjen 1 ja 2 huomioimista.

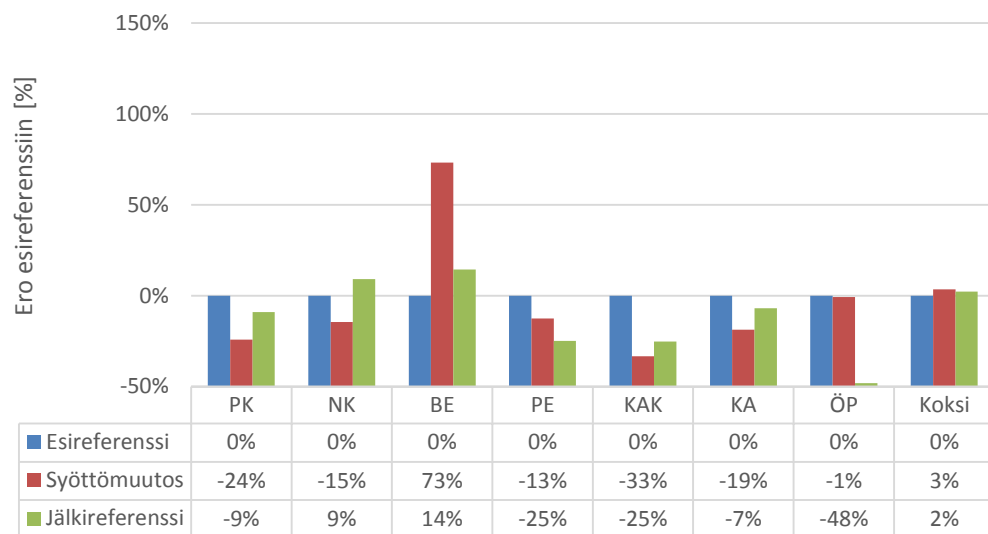
12.1 Suurin muutos bensiinijakeessa lisäsyöttöjen 1 ja 2 koostumuksesta johtuen

Jos lisäsyöttöjen 1 ja 2 koostumus on oletettu siten, että syöttömuutoskoeajossa tulee vähiten bensiinijakea, niin tällöin lisäsyötöt 1 ja 2 on oletettu syöttömuutoskoeajossa bensiiniksi ja referenssiajoissa muuksi jakeeksi kuin bensiini (tässä esimerkissä lisäsyöttö 1: $y_{KAK} = 0,5$ $y_{KA} = 0,5$ ja lisäsyöttö 2: $z_{PK} = 0,5$ ja $z_{NK} = 0,5$). Tämän arvion tulos on esitetty kuvassa 19.



Kuva 19. Esimerkki, kun syöttömuutoskoeajossa tulee vähiten bensiinijakea.

Jos lisäsyöttöjen 1 ja 2 koostumus on taas oletettu siten, että syöttömuutostokoeajossa tulee eniten bensiinijaetta, niin tällöin lisäsyötöt 1 ja 2 on oletettu referenssiajoissa bensiiniksi ja syöttömuutostokoeajossa muuksi jakeeksi kuin bensiini (tässä esimerkissä lisäsyöttö 1: $y_{KAK} = 0,5$, $y_{KA} = 0,5$ ja lisäsyöttö 2: $z_{PK} = 0,5$ ja $z_{NK} = 0,5$). Tämän arvion tulos on esitetty kuvassa 20.



Kuva 20. Esimerkki, kun syöttömuutostokoeajossa tulee eniten bensiinijaetta.

Toisessa esimerkissä siis syöttömuutostokoeajossa muodostuu huomattavasti enemmän bensiiniä kuin referenssiajoissa, kun taas ensimmäisessä esimerkissä tilanne on päinvastainen.

Nämä esimerkit ovat ääriesimerkkejä, eivätkä myöskään todennäköisimpiä, mutta osoittavat selvästi lisäsyöttöjen 1 ja 2 merkityksen syöttömuutoksen arvioinnissa.

12.2 Virhearviointi kokonaisdifferentiaalilla

Massavirtausmittausten ja analyysien aiheuttamaa laskettujen suureiden absoluuttista virhettä tarkasteltiin kokonaisdifferentiaalimenetelmällä, kun muuttujia on n kappaletta (yhtälö 36). Yhtälö 36 antaa virheen suuruudelle yläraja-arvion ja tästä syystä siinä

käytetään osittaisderivaattojen itseisarvoja. Virtausmittausten virheen arvioitiin olevan 5 % suhteellista virhettä ja analyysien aiheuttamien virheiden laskentaan käytettiin analyysiohjeissa ilmoitettuja suhteellisia virheitä tai analyysin toistettavuuden lukuarvoja.

$$\Delta F = \left| \frac{\partial F}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \dots + \left| \frac{\partial F}{\partial x_n} \right| \Delta x_n \quad (36)$$

Nestekaasun ja polttokaasun analyysiohjeissa ilmoitettiin toistettavuus näytteen sisältämien kaasukomponenttien mooliosuuksien suhteen. Kaikille analysoiduille kaasukomponenteille ei löytynyt toistettavuuden arvoa ja tällöin pyrittiin käyttämään mahdollisimman vastaavan ohjeista löytyvän komponentin lukuarvoa tai arvioitiin muiden komponenttien kokoluokkaa oleva toistettavuuden lukuarvo. Nesteanalyysien tuloksissa alkuaineiden osuudet oli ilmoitettu pääasiassa suoraan massaosuuksina.

Ensimmäiseksi arvioitiin yhtälöiden 16 ja 36 avulla polttokaasun ja nestekaasun sisältämien kaasukomponenttien mooliosuuksien kautta lasketut massojen virheet yhtälöllä 37.

$$\Delta m_{i,j} = \left| \frac{\partial m_{i,j}}{\partial x_i} \right| \Delta x_i \quad (37)$$

kun

$$m_{i,j} = x_i * lkm_j * M_j,$$

missä $\Delta m_{i,j}$ = virhe kaasukomponentin i alkuaineen j massassa, [g] tai [kg]

Δx_i = kaasukomponentin analyysituloksen toistettavuus.

Tämän jälkeen kaasussa olevat alkuaineiden massat laskettiin yhteen ja arvioitiin tämän aiheuttama virhe $\Delta m_{j,tot}$ yhtälöllä 38.

$$\begin{aligned} \Delta m_{j,tot} = & \left| \frac{\partial m_{j,tot}}{\partial m_{Etaani,j}} \right| \Delta m_{Etaani,j} + \left| \frac{\partial m_{j,tot}}{\partial m_{Metaani,j}} \right| \Delta m_{Metaani,j} + \dots \\ & + \left| \frac{\partial m_{j,tot}}{\partial m_{C6 \text{ ja raskaammat},j}} \right| \Delta m_{C6 \text{ ja raskaammat},j} \end{aligned} \quad (38)$$

kun

$$m_{j,tot} = m_{Etaani,j} + m_{Metaani,j} + \dots + m_{C6\text{ ja raskaammat},j}$$

$$\rightarrow \Delta m_{j,tot} = \Delta m_{Etaani,j} + \Delta m_{Metaani,j} + \dots + \Delta m_{C6\text{ ja raskaammat},j}$$

Yhtälöiden 17 ja 36 sekä osamäärän derivoinnin laskukaavan (yhtälö 39) avulla laskettiin hiilen massaosuuden x_{hiili} virhe yhtälöllä 40. Vastaavalla tavalla saatiin laskettua myös polttokaasun ja nestekaasun sisältämien muiden alkuaineiden virhe.

$$D\left(\frac{f(x)}{g(x)}\right) = \frac{f'(x)*g(x)-g'(x)*f(x)}{(g(x))^2} \quad (39)$$

$$\Delta x_{hiili} = \left| \frac{\partial x_{hiili}}{\partial m_{hiili,tot}} \right| \Delta m_{hiili,tot} + \left| \frac{\partial x_{hiili}}{\partial m_{vety,tot}} \right| \Delta m_{vety,tot} + \left| \frac{\partial x_{hiili}}{\partial m_{rikki,tot}} \right| \Delta m_{rikki,tot} + \left| \frac{\partial x_{hiili}}{\partial m_{happi,tot}} \right| \Delta m_{happi,tot}, \quad (40)$$

missä

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{hiili}}{\partial m_{hiili,tot}} &= \frac{\partial \left(\frac{m_{hiili,tot}}{m_{hiili,tot} + m_{vety,tot} + m_{happi,tot} + m_{rikki,tot}} \right)}{\partial m_{hiili,tot}} \\ &= \frac{1*(m_{hiili,tot} + m_{vety,tot} + m_{happi,tot} + m_{rikki,tot}) - 1*m_{hiili,tot}}{(m_{hiili,tot} + m_{vety,tot} + m_{happi,tot} + m_{rikki,tot})^2} \\ \frac{\partial x_{hiili}}{\partial m_{vety,tot}} &= \frac{0*(m_{hiili,tot} + m_{vety,tot} + m_{happi,tot} + m_{rikki,tot}) - 1*m_{hiili,tot}}{(m_{hiili,tot} + m_{vety,tot} + m_{happi,tot} + m_{rikki,tot})^2} \\ \frac{\partial x_{hiili}}{\partial m_{rikki,tot}} &= \frac{0*(m_{hiili,tot} + m_{vety,tot} + m_{happi,tot} + m_{rikki,tot}) - 1*m_{hiili,tot}}{(m_{hiili,tot} + m_{vety,tot} + m_{happi,tot} + m_{rikki,tot})^2} \\ \frac{\partial x_{hiili}}{\partial m_{happi,tot}} &= \frac{0*(m_{hiili,tot} + m_{vety,tot} + m_{happi,tot} + m_{rikki,tot}) - 1*m_{hiili,tot}}{(m_{hiili,tot} + m_{vety,tot} + m_{happi,tot} + m_{rikki,tot})^2} \end{aligned}$$

Näin päästiin käsiksi arvioon polttokaasun ja nestekaasun näyteanalyysin komponenttien massaosuuksien virheeseen ja voitiin laskea yhtälöiden 18 ja 36 avulla tuotefakeen alkuaineen massavirtauksen virhe $\Delta\dot{m}_j$ yhtälöllä 41.

$$\Delta\dot{m}_j = \left| \frac{\partial(x_j \cdot \dot{m}_{tot})}{\partial x_j} \right| \Delta x_{hiili} + \left| \frac{\partial(x_j \cdot \dot{m}_{tot})}{\partial \dot{m}_{tot}} \right| \Delta\dot{m}_{tot}$$

$$\rightarrow \Delta\dot{m}_j = |\dot{m}_{tot}| \Delta x_j + |x_j| \Delta\dot{m}_{tot}, \quad (41)$$

missä $\Delta\dot{m}_j$ = tuotefakeen alkuaineen j massavirtauksen epävarmuus [t/h]

\dot{m}_{tot} = tuotefakeen kokonaismassavirtaus [t/h]

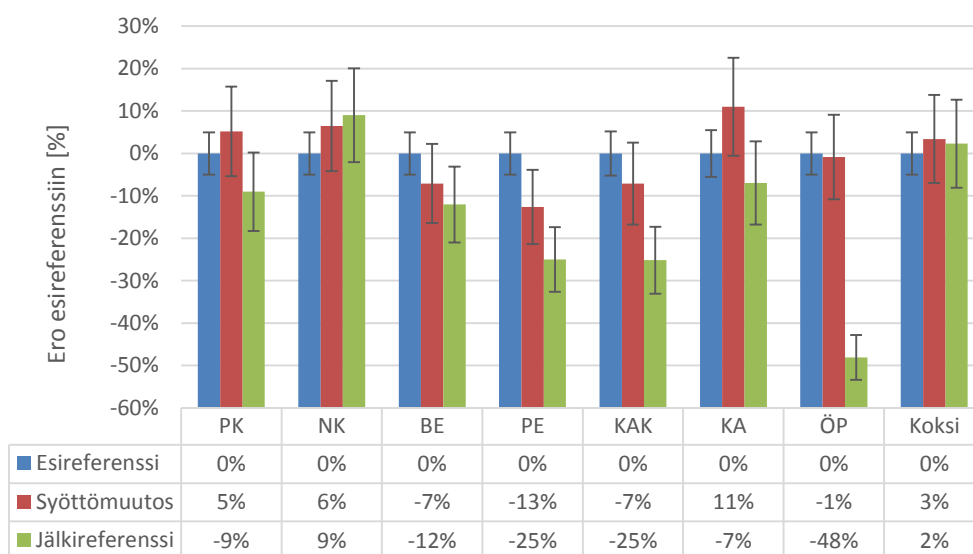
$\Delta\dot{m}_{tot}$ = arvioitu massavirtausmittauksesta johtuva virhe [t/h]

Nestetuotteiden alkuainetaseiden virheet laskettiin pääasiassa suoraan yhtälöllä 41. Jos tuotefakeen (tai syötön) kokonaismassavirtaus laskettiin useamman eri mittauksen avulla (n kpl), otettiin tämä huomioon massavirtauksen virheeseen yhtälöllä 42.

$$\Delta\dot{m}_{tot} = \sum_{i=1}^n \Delta\dot{m}_i \quad (42)$$

Kokonaismassavirtauksen virheet on esitetty kuvassa 21. Kuvassa 21 on esitetty tuotesaannot esireferenssin suhteen ja tästä syystä syöttömuutoskoeajon ja jälkireferenssikoeajon virheeseen on lisätty yhtälöstä 43 aiheutuva prosenttisuhteen laskutoimituksen virhe yhtälöllä 36.

$$prosenttisuhte = \frac{\dot{m}_{j\text{älkiref}} - \dot{m}_{esiref}}{\dot{m}_{esiref}} \text{ tai } \frac{\dot{m}_{syöttömuutos} - \dot{m}_{esiref}}{\dot{m}_{esiref}} \quad (43)$$



Kuva 21. Tuotesaannot ja massavirtauksen virherajat tuotteissa.

Liitteessä 1 on taulukoidut suhteelliset virheet alkuainekomponentteittain. Näissä on huomioitu myös analyyseistä aiheutuvat virheet massavirtausmittauksen lisäksi. Nämä virherajat ovat kuitenkin huomattavasti pienempiä kuin lisäsyöttöjen 1 ja 2 koostumuksen valinnasta johtuvat virheet. Myös polttokaasun analyysinäyte syöttömuutostokoeajossa ja jälkireferenssissä aiheuttaa virhettä. Näyte, jossa oli tarvittavat analyysitulokset, oli otettu näissä koeajoissa juuri ennen rikinpoistoyksikköä, ja täten siihen on todennäköisesti sekoittuneena muiden yksiköiden kaasuja (noin 5-20 %), mikä saattaa aiheuttaa virhettä polttokaasun koostumukseen. Esireferenssissä oli analysoitu tarvittavat komponentit polttokaasusta myös massavirtausmittauksen kohdalta ja verrattaessa tätä näytettä ja laskuissa käytettyä näytettä, joka oli samassa paikassa kuin syöttömuutostokoeajossa ja jälkireferenssikoeajossa, niin hiilen, vedyn ja hapen massaosuuden suhteellinen virhe oli vain 1 - 2 %, mutta rikkiä oli massavirtausmittausta vastaavassa virtauksessa 2 m-% vähemmän. Tästä syystä syöttömuutostokoeajon ja jälkireferenssin polttokaasun taselaskennassa käytetyssä virtauksessa saattaa olla hieman vähemmän rikkiä. Prosessi sisältää myös välisäiliöitä, mutta näiden täyttymisen ja tyhjentymisen vaikutus, sekä viipymäajan vaikutus oli arvioitu merkityksettömäksi, sillä tarkastelujakson aikajakson pituuden oletettiin korjaavan näistä mahdollisesti aiheutuvan virheen. Myös näytteenotto saattaa aiheuttaa virhettä, mikäli näytevirtaus sisältää kevyitä komponentteja. Näytteenotossa ja näytteen käsittelyssä kevyet komponentit saattavat haihtua näytteestä esimerkiksi ulkoilmaan.

Liitteessä 2 on esitetty rikkitasetarkastelun ja happitasetarkastelun virherajat kuvia 16 ja 17 apuna käyttäen. Virherajakuviissa on esitetty koeajo, jonka virhe on suurin ja virheen laskemisessa on käytetty yhtälöitä 36, 39, 44 ja 45. Tuotteiden yhteenlaskettu virhe on saatu yhtälöllä 39.

$$\Delta \dot{m}_{tuotteet,j} = \Delta \dot{m}_{PK,j} + \Delta \dot{m}_{NK,j} + \dots + \Delta \dot{m}_{\ddot{O}P,j} + \Delta \dot{m}_{HVV,j} \quad (44)$$

$$tuotteista\ puutuva\ alkuaine\ j = \frac{\dot{m}_{j,syöttö} - \dot{m}_{j,tuotteet}}{\dot{m}_{j,syöttö}} * 100 \quad (45)$$

$$\rightarrow \Delta tuotteista\ puuttuva\ alkuaine\ j = \dots$$

$$\dots = \left| \frac{\partial \left(\frac{\dot{m}_{j,syöttö} - \dot{m}_{j,tuotteet}}{\dot{m}_{j,syöttö}} * 100 \right)}{\partial \dot{m}_{j,syöttö}} \right| \Delta \dot{m}_{j,syöttö} \dots$$

$$\dots + \left| \frac{\partial \left(\frac{\dot{m}_{j,syöttö} - \dot{m}_{j,tuotteet}}{\dot{m}_{j,syöttö}} * 100 \right)}{\partial \dot{m}_{j,tuotteet}} \right| \Delta \dot{m}_{j,tuotteet}$$

$$= \left| \frac{100 * \dot{m}_{j,tuotteet}}{\dot{m}_{j,syöttö}^2} \right| \Delta \dot{m}_{j,syöttö} + \left| \frac{-100 * \dot{m}_{j,syöttö}}{\dot{m}_{j,syöttö}^2} \right| \Delta \dot{m}_{j,tuotteet}$$

Lasketun suhteellisen virheen lisäksi vety-hiili-suhteen tarkasteluun, rikkitasetarkasteluun ja happitasetarkasteluun aiheuttaa virhettä myös se, että lisäsyöttöjen jakeiden koostumuksien oletettiin olevan samaa koostumusta kuin tasealueen tuotejakeiden koostumukset.

13 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Tuoresyötön tuotejakauman selvittämiseksi kaikkein kriittisimmät muuttujat tämän työn kannalta olivat lisäsyötöt 1 sekä 2 ja tästä syystä näiden koostumuksen selvittäminen oli tärkeää. Kuten aikaisemmin oli mainittu, tuoresyötön jakautumista eri jakeisiin koeajoissa oli vaikea arvioida, sillä lisäsyöttöjen 1 ja 2 tarkempaa koostumusta ei tiedetty. Yhteenlaskettuna näiden syöttöjen massavirtausten suuruus oli noin 11 – 18 % suhteessa krakkauksen tuoresyöttöön. Varsinkin lisäsyötöllä 1 on suuri merkitys, sillä sen massavirtaus oli suhteellisen suuri. Lisäsyöttö 1 ei myöskään ollut massavirtaukseltaan samaa suuruusluokkaa kaikissa kolmessa koeajossa, sillä se oli esireferenssissä jälkireferenssiin ja syöttömuutoskoeajoon verrattuna melkein kaksinkertainen. Koeajot eivät eronneet toisistaan pelkästään lisäsyötön 1 massavirtauksen perusteella vaan jälkireferenssissä oli syöttömuutoskoeajoa ja esireferenssiä huomattavasti suurempi kiertosyöttö. Kiertosyötön suuruudella on suuri merkitys krakkauksen tuotejakauman kannalta, sillä suurempi kiertosyöttö mahdollistaa tehokkaamman krakkauksen kevyemmiksi jakeiksi ja vähentää esimerkiksi tuotteena tulevan pohjaöljyn määrää. Lyhyesti sanottuna esireferenssissä ja syöttömuutoskoeajossa oli toisistaan poikkeava lisäsyötön 1 suuruus, sekä syöttömuutoskoeajossa ja jälkireferenssissä erisuuruinen kiertosyöttö ja tästä syystä näiden kolmen ajon vertaileminen toisiinsa hankaloitui. Näistä syistä tarkempaa johtopäätöstä tuoresyötön krakkautuvuudesta ja muodostuvien tuotejakeiden suuruudesta ei pystytty tekemään. Syöttömuutoskoeajon jakeiden suuruus saattaa olla samaa luokkaa kuin esireferenssissä, mutta jos lisäsyöttö 1 on koostumukseltaan enimmäkseen vain yhtä tiettyä jakeita, niin kyseisen jakeen tuotesaanto muuttuu merkittävästi (huomaa kuvat 19 ja 20). Parhaimpina arviona oletetaan lisäsyötön 1 olevan kaikissa ajoissa esireferenssin ratkaisun koostumusta (kuva 14), mutta takuuta siitä, että lisäsyöttö 1 ja 2 olisivat kaikissa ajoissa samaa koostumusta tai edes esireferenssissä täsmälleen tätä koostumusta, ei ikävä kyllä ole. Syy, miksi esireferenssin kertoimet valittiin muidenkin koeajojen kertoimiksi, oli se, että siinä kiertosyöttö oli samaa kokoluokkaa kuin syöttömuutoskoeajossa, eikä syöttömuutoskoeajon ratkaisu (koko lisäsyöttö 1 KA-jakeita) vaikuttanut todennäköiseltä tuotteiden massavirtauksia tarkasteltaessa.

Kun tarkastellaan ratkaisua, jossa lisäsyötön 1 kertoimet ovat valittu esireferenssin mukaan (kuva 14), niin havaitaan, että syöttömuutostokoeajossa muodostuu hieman enemmän polttokaasua ja nestekaasua kuin esireferenssissä. Jälkireferenssissä oli korkeampi kiertosyöttö kuin muissa ajoissa, mikä selittää sen, että siinä muodostuu tuotetajakaumaa tarkasteltaessa suhteessa enemmän kevyitä jakeita kuin raskaita jakeita sekä muodostuu esireferenssiä enemmän koksia. Koska jälkireferenssissä oli suuren kiertosyötön vuoksi pienin tuotesyöttö, niin tässä ajotavassa ei saada niin suurta kokonaismäärää tuotteita kuin esireferenssissä ja syöttömuutostokoeajossa. Syöttömuutostokoeajossa muodostuu näillä lisäsyötön 1 kertoimilla myös enemmän petroolia, kevyttä kaasuyöljyä ja kaasuyöljyä. Bensiiniä saadaan kutakuinkin saman verran esireferenssissä ja syöttömuutostokoeajossa ja vähiten jälkireferenssissä. Pitää huomioida, että vaikka jälkireferenssissä syntyy vähemmän tuotteita (t/h), muita koeajoja suuremman kiertosyötön vuoksi, niin sen tuotetajakauma painottuu huomattavasti enemmän kevyiden jakeiden puolelle kuin muissa koeajoissa.

Vety-hiili-suhteen tarkastelusta epäiltiin, että kaikki vety ei ollut havaittavissa pelkästään analyysitulosten ja massavirtausmittausten perusteella. Tähän epäilyyn johti ennen kaikkea syöttömuutostokoeajon lisäsyötön 1 poikkeavat ajokohtaisten kertoimien lukuarvot.

Happi- ja rikkitaseen tarkastelussa taseet eivät täsmänneet. Koeajon tuotteista puuttui 38 - 75 % happea ja 8 - 45 % rikkiä, koeajosta riippuen. Mikäli tasapaino syötön ja tuotteiden hapen ja rikin välillä olisi ollut mahdollinen löytää, olisi tarkempi arvio lisäsyöttöjen 1 ja 2 koostumukselle ollut mahdollinen. Happea ja rikkiä saattaa poistua esimerkiksi katalyytin regeneroinnissa.

Kun tarkasteltiin tasealueen höyrysyöttöjä ja poistuvaa vettä, vesitasetta ei saatu täsmäämään. Ne höyrysyötöt, joista oli mittaus, olivat yhteenlaskettuna kaikissa kolmessa koeajossa samaa luokkaa. Tasealueelle tulevaa, tai siellä syntyvää vettä puuttui laskelmista noin 50 - 65 %, koeajosta riippuen. Kaikista tasealueelle tulevasta höyry ja vesivirtauksista ei löytynyt mittauspistettä PI-kaavioista. Tämä on todennäköisesti suurin syy miksi laskelmien mukaan tasealueelta poistuu enemmän vettä, kuin sinne tulee.

Tislauskäyrätarkastelulla saatiin vahvistus sille, että suuri osa jälkireferenssin kiehumaa-alueen mukaisesta pohjaöljystä siirtyy kiertosyötön mukana takaisin krakkeriin ja täten pohjaöljyä ei muodostu jälkireferenssissä niin vähän kuin pelkkä tuotteiden massavirtaustarkastelu antaa olettaa. Tarkastelulla havaittiin myös, että syöttömuutostarkastelun pohjaöljy on kevyempää kuin referenssikoeajoissa. Syöttömuutostarkastelussa jakotislauskolonnin pohjan lämpötila oli myös alhaisempi, joka saattaisi viitata kevyempään pohjatuotteeseen, mutta tämän johtopäätöksen tekeminen vaatisi laajemman tarkastelun jakotislauskolonnin kierrätyksistä ja hieman suuremman jakotislauskolonnin höyrösyötön vaikutuksesta kolonnin lämpötilaprofiiliin, sillä jo suurempi höyrösyöttö saattaa laskea pohjien kiehumispisteitä. Pohjaöljyn kiehumaa-alueen tuotteita tuli syöttömuutostarkastelussa kaikkein vähiten, kun taas kiertosyötön kiehumaa-alueen tuotteiden osuudet tasoittuivat, kun pelkkiä massavirtausmittauksia katseltaessa niissä oli suurempi ero varsinkin jälkireferenssin kohdalla.

14 Johtopäätökset

Jos ajatellaan yleisellä tasolla, niin tutkittu uusi syöttöaine vaikuttaa ainakin prosessin massavirtauksia tarkasteltaessa soveltuvalta syöttöaineelta prosessiin. Merkittäviä eroja mittauksissa ajojen välillä ei ollut, eikä ajon operoinnissa ollut tietävästi suurempia ongelmia. Vaikutti siltä, että syöttömuutoksen tuotejakeiden erottelu, sekä itse tuoresyötön krakkaus onnistuivat hyvin. Mahdolliset syöttömuutoksesta johtuvat poikkeavat virtaukset olivat prosessissa hallittavissa, ja kulkeutuivat niille soveltuviin prosessinosiin.

Muodostuvien tuotejakeiden massavirtaukset ovat samaa suuruusluokkaa tavanomaisen öljysyötön kanssa, vaikka tarkkaa arviota juuri kriittisimpien jakeiden suuruuden muutoksesta lisäsyöttöjen vuoksi ei saaduilla tiedoilla pystynyt tekemään. Koksia muodostui prosessin seurantajärjestelmän mukaan jälkireferenssissä (suurempi kiertosyöttö) ja syöttömuutuskoeajossa hieman enemmän. Syöttömuutuskoeajossa oli myös pienin kiertosyöttö, vaikka se ei merkittävästi eronnutkaan esireferenssin kiertosyötön suuruudesta. Kiertosyötön kasvattaminen lisää koksautumista. Näistä syistä voidaan päätellä, että syöttömuutuskoeajossa muodostuu enemmän koksia, kuin vastaavalla kiertosyötöllä prosessoitavalla normaalilla krakkauksen syötöllä. Syöttömuutoksella syntyy myös todennäköisesti enemmän polttokaasu ja nestekaasujakeita, sekä vähemmän pohjaöljyä. Syöttömuutosta ei välttämättä voi ajaa niin korkealla kiertosyötöllä. Jos syöttömuutos krakkaantuu paremmin, kuten voisi ajatella syöttömuutuskoeajon ja esireferenssin polttokaasu- ja nestekaasujakeista, niin kiertosyöttöä ei välttämättä tarvitse kasvattaa niin korkeaksi syöttömuutuskoeajon syötöllä kuin normaalilla krakkauksen syötöllä. Tämä saattaisi mahdollistaa suuremman läpivirtauksen prosessissa (mitä enemmän tuoresyöttöä, sitä enemmän arvokkaita tuotteita). Bensiini, petroli, kevyt kaasuoily ja kaasuoilyjakeiden massavirtausten suuruudet sisältävät lisäsyötoistä johtuen liikaa epävarmuutta tarkempien johtopäätösten tekemiseen syöttömuutoksen vaikutuksesta, mutta kuvan 14 perusteella vaikuttaisi siltä, että bensiinijaetta muodostuu syöttömuutoksesta johtuen hieman vähemmän. Petroolia, kevyttä kaasuoilyä ja kaasuoilyä taas näyttäisi muodostuvan syöttömuutoksella hieman enemmän.

Tislauskäyrätarkastelun perusteella syöttömuutoksokoeajon pohjaöljy oli kevyempää kuin referenssikoeajoissa ja tämäkin saattaa kertoa syöttömuutoksen paremmasta krakkautuvuudesta ja mahdollistaa pohjaöljyn raskaan osuuden rikastamisen ja sen sisältämien kevyempien jakeiden tehokkaamman talteenoton.

Mahdollisten syöttöaineen epäpuhtauksien vaikutuksesta ja mahdollisesta katalyytin deaktivoitumisesta ei näiden kokeiden perusteella pysty antamaan arviota, mutta nämäkin asiat tulisi huomioida ennen lopullista arviota syöttömuutoksen prosessoinnista. Kaiken kaikkiaan syöttömuutoksessa käytetty syöttö vaikuttaa lupaavalta syöttöaineelta ainakin tässä työssä tehdyn tarkastelun osalta.

15 Jatkotutkimusehdotukset

Ylimääräisten syöttöjen (ja kiertosyötön) massavirtaukset kannattaa pitää yhtä suurina vertailtavissa koeajoissa, mikäli tuotannolliset ja operoinnilliset syyt sen mahdollistavat. Edellä mainittujen asioiden merkitys korostuu, jos ylimääräiset syötöt ovat merkittävän suuria. Tulosten tarkempaan tarkasteluun näyte lisäsyötöstä 1 olisi ollut hyödyllinen.

Massavirtaustarkastelu antoi vahvistuksen omalta osaltaan syöttömuutoksen prosessoitavuudesta, mutta lisäselvitykset ennen syöttömuutoksen ottamista jatkuvaan tuotantoon ovat toki tarpeen. Massavirtaustarkastelun tuloksia tulisi yhdistää mm. pidempien ajojen tuloksiin katalyytin koksaantumisesta (riippuu krakkausprosessityypistä, muodostuuko koksaantumisesta ongelmaa) ja deaktivoitumisesta, sekä syötön ominaisuuksien ja epäpuhtauksien vaikutuksesta esim. katalyytin valintaan. Myös mahdollisten kiintoaineiden kertyminen ja prosessin mahdollinen likaantuminen tulisi selvittää. Mikäli syöttömuutoksella muodostuu huomattavasti suurempi määrä muita kuin öljytuotteita, tulisi näidenkin vaikutus prosessin mitoituksessa ja suunnittelussa ottaa huomioon. Jos syöttömuutoksen epäpuhtauksilla havaitaan olevan suuri merkitys prosessoinnin kannalta, niin syöttömuutoksen esikäsittely ja epäpuhtauksien poisto ennen krakkausta saattaisi olla myös harkittava vaihtoehto, mikäli itse krakkausprosessiin ja virtausten jatkokäsittelyyn halutaan tehdä mahdollisimman pieniä muutoksia. Kaasujakeiden koostumuksien mahdolliset muutokset tulisi tarvittaessa myös ottaa huomioon. Myös krakkauslämpötilassa, krakkauspaineessa, kiertosyötön ja tuoresyötön massavirtauksissa, sekä katalyytin operoinnissa saattaisi hyvinkin olla varaa optimointiin, jotta voitaisiin selvittää voisiko jonkin tuotejakeen saantoa syöttömuutoksella kasvattaa.

Lähdeluettelo

1. Wauquier, J.-P. 1995. Petroleum Refining, Volume 1 – Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets. Paris, France: Editions TECHNIP. 460 s. Electronic ISBN 978-1-62198-771-0 (sähköinen).
2. Brownstein, A. M. 2015. Renewable Motor Fuels - The Past, the Present and the Uncertain Future. Oxford, UK: Elsevier. 112 s. Electronic ISBN 978-0-12801-013-6.
3. Couper, J. R., Penney, W. R., Fair, J. R. & Walas, S. M. 2012. Chemical Process Equipment – Selection and Design. Oxford, UK: Elsevier. 752 s. Electronic ISBN 978-0-12-397236-1 (sähköinen).
4. Sinnott, R. K. 2005. Coulson and Richardson's Chemical Engineering Volume 6 – Chemical Engineering Design, 4th Edition. Oxford, UK: Elsevier. 916 s. Electronic ISBN 978-0-08049-255-1 (sähköinen).
5. Babu, P. V. 2004. Process Plant Simulation. New York, USA: Oxford University Press. 531 s. Electronic ISBN 978-1-61583-070-1 (sähköinen).
6. Simons, S. J. R. 2007. Concepts of Chemical Engineering 4 Chemists. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry. 341 s. Electronic ISBN 978-1-62870-361-0 (sähköinen).
7. Jafarinejad, S. 2017. Petroleum Waste Treatment and Pollution Control. Oxford, UK: Elsevier. 345 s. Electronic ISBN 978-0-12-809498-3 (sähköinen).
8. Gupta, R. B. & Demirbas, A. 2010. Gasoline, Diesel and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants. New York, USA: Cambridge University Press. 224 s. Electronic ISBN 978-0-511-92294-7 (sähköinen).
9. Leffler, W. L. 2008. Petroleum refining in Nontechnological Language, 4th Edition. Oklahoma, USA: PennWell. 247 s. Electronic ISBN 978-1-62198-760-4 (sähköinen).
10. Alfke, G., Irion, W. W., Neuwirth, O. S. 2012. Oil Refining. Teoksessa: Wiley J. & Sons. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th Edition. Wiley-VCH InterScience. S. 207-262 .Electronic ISBN 9783527306732 (sähköinen).
11. Hordeski, M. F. 2008. Alternative Fuels – The Future of Hydrogen, 2nd edition. USA: Fairmont Press Inc. 283 s. Electronic ISBN 978-1-60119-808-2 (sähköinen).
12. Totten, G. E., Westbrook, S. R., Shah, R. J. 2003. Fuels and Lubricants Handbook – Technology, Properties, Performance and Testing. West Conshohocken, USA: ASTM International. 1060 s. Electronic ISBN 978-1-62198-714-7 (sähköinen).

13. Fahim, M. A., Alsahhaf, T. A., Elkilani, A. 2010. Fundamentals of Petroleum Refining. Khaldeya, Kuwait: Elsevier. 492 s. Electronic ISBN 978-0-08-093156-2 (sähköinen).
14. Rizvi, S. Q. A. 2009. Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology and Design. West Conshohocken, USA: ASTM International. 628 s. Electronic ISBN 978-1-61583-670-3 (sähköinen).
15. Speight, J. G. 2011. Biofuels Handbook. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry. 541 s. Electronic ISBN 978-1-62198-129-9 (sähköinen).
16. Wauquier, J.-P. 2000. Petroleum Refining Volume 2 – Separation Processes. Paris, France: TECHNIP. 629 s. Electronic ISBN 978-1-62198-772-7 (sähköinen).
17. Speight, J. 2011. Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes. Oxford, UK: Elsevier. 630 s. Electronic ISBN 978-0-0809-4271-1 (sähköinen).
18. Parkash, S. 2003. Refining Processes Handbook. Oxford, UK: Elsevier. 708 s. Electronic ISBN 978-0-0805-2385-9 (sähköinen).
19. Matar, S. & Hatch, L. F. 2001. Chemistry of Petrochemical Processes (2nd Edition). Massachusetts, USA: Butterworth-Heinemann. 375 s. Electronic ISBN 978-0-08-050108-6 (sähköinen).
20. Marcilly, C. 2006. Acido-Basic Catalysis, Volume 2 – Application to Refining and Petrochemistry. Paris, France: Editions TECHNIP. 783 s. Electronic ISBN 978-1-62198-781-9 (sähköinen).
21. Schaschke, C. 2014. Dictionary of Chemical Engineering. New York, USA: Oxford University Press. 421 s. Electronic ISBN 978-1-62870-844-8 (sähköinen).
22. Leprince, P. 2001. Petroleum Refining, Volume 3 – Conversion Processes. Paris, France: Editions TECHNIP. 665 s. Electronic ISBN 978-1-62198-773-4 (sähköinen).
23. Sadeghbeigi, R. 2012. Fluid Catalytic Cracking Handbook – An Expert Guide to the Practical Operation, Design and Optimization of FCC Units (3rd Edition). Oxford, UK: Elsevier. 325 s. Electronic ISBN 978-0-12-387004-9 (sähköinen).
24. Riazi, M. R., Eser, S., Agrawal S. S., Diez, J. L. P. 2013. Petroleum Refining and Natural Gas Processing. Pennsylvania, USA: ASTM International. 820 s. ISBN 978-0-8031-7022-3.
25. Sels, B. F. & Kustov, L. M. 2016. Zeolites and Zeolite-Like Materials. Oxford, UK: Elsevier. 450 s. Electronic ISBN 978-0-444-63514-3 (sähköinen).

26. Odjo, O. A., Garfa, A. N., Marcilla, A. 2014. Refinery Nonconventional Feedstocks: Influence of the Coprocessing of Vacuum Gas Oil and Low Density Polyethylene in Fluid Catalytic Cracking Unit on Full Range Gasoline Composition. ACS Publications. Energy Fuels Vol 28. SS. 1579 – 1593.
27. Melero, J. A., Iglesias, J., Garcia, A. 2012. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. Energy & Environmental Science. Vol. 5. SS. 7393 – 7420.
28. Melero, J. A., Clavero, M. M., Calleja, G., Garcia, A., Miravalles, R., Galindo, T. 2009. Production of Biofuels via the Catalytic Cracking of Mixtures of Crude Vegetable Oils and Nonedible Animal Fats with Vacuum Gas Oil. ACS Publications. Energy Fuels. Vol. 24. SS. 707 – 717.
29. Al-Sabawi, M., Chen, J., Ng, S. 2012. Fluid Catalytic Cracking of Biomass-Derived Oils and Their Blends with Petroleum Feedstocks: A Review. ACS Publications. Energy Fuels. Vol. 26. SS. 5355 – 5372.
30. Bielansky, P., Weinert, A., Schönberger, C., Reichhold, A. 2011. Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant. Fuel Processing Technology. Vol. 92. SS. 2305 – 2311.
31. Murzin, D. Y. 2015. Chemical Reaction Technology. Berlin, Germany: De Gruyter. 418 s. Electronic ISBN 978-1-5231-0451-2 (sähköinen).
32. Schobert, H. 2013. Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 471 s. Electronic ISBN 978-1-62870-514-0 (sähköinen).
33. Dalton, S. D. & Simpson T. P. 1951. Catalytic Cracking and Reforming Processes for Increasing the Yield and Octane Number of Gasoline. Teoksessa: Third World Petroleum Congress, The Hague 1951: Proceedings. Leiden, Hollanti: Brill Archive. SS. 157 – 166.
34. 2005. DIPPR Project 801 – Full Version. 2016. New York, USA: American Institute of Chemical Engineers.
35. Eastwood, S. C., Hornberg, C. V., Potas, A. E. 1947. Pilot Plants. Thermoform Catalytic Cracking Unit. ACS Publications. Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 39. SS. 1685 – 1690.
36. Avidan, A. A. & Shinnar, R. 1990. Development of Catalytic Cracking Technology. A Lesson in Chemical Reactor Design. Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 29. SS. 931 – 942.
37. Van Antwerpen, F. J. 1944. Thermoform Catalytic Cracking. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 36. SS. 694 – 698.

38. Luque, R., Cambelo, J., Clark, J. 2011. Handbook of Biofuels Production – Processes and Technologies. Cambridge, UK: Woodhead Publishing. 646 s. Electronic ISBN 978-0-85-709049-2 (sähköinen).
39. O'Connor, P. 2007. Catalytic Cracking: The Future of an Evolving Process. Teoksessa: Fluid Catalytic Cracking VII, Materials, Methods and Process Innovations. Vol. 166. Oxford, UK: Elsevier. SS. 227 – 251.
40. Mao, R. L. V., Vu, N. T., Al-Yassir, N., Yan, H. T. 2008. Effect of the Spilt-Over Hydrogen Species on the Product Yields of the Hybrid Catalysts Used in the Thermocatalytic Cracking (TCC) Process for the Production of Light Olefins. Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 47. SS. 2963 – 2969.
41. Squires, A. M. 2004. Perspectives in Fluid-Bed Arts: Looking Back and Ahead. Powder Technology. Vol. 151. Oxford, UK: Elsevier. SS. 15 – 18.
42. Speight, J. G. 2009. Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands. Texas, USA: Gulf Publishing Company. 333 s. Electronic ISBN 978-1-61583-155-5 (sähköinen).
43. Haensel, V. & Sterba, M. J. 1952. Pyrolytic and Catalytic Decomposition of Hydrocarbons. Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 44. SS. 2073 – 2081.
44. Aaltonen, H. Kysymyksiä krakkausyksiköstä koeajoon liittyen. Sähköpostikeskustelu. 10.5.2017.

Liite 1. Taulukoidut massavirtausmittauksesta ja analyyseistä johtuvat suhteelliset virheet massavirtauksiin.

Liite 2. Kuvat joissa on esitetty virhe tuotteista puuttuvan rikin ja hapen määrät koeajolle, jossa on suurin virhe.

Liite 1. Taulukoidut suhteelliset virheet

Tuoresyöttö	Suhteellinen virhe [%]		
	Esiref.	Syöttöm.	Jälkiref.
Kokonaisvirtaus	7,8	7,4	9,3
Hiili	8,9	8,5	10,4
Vety	11,1	10,7	12,6
Rikki	11,8	11,2	13,7
Happi	>10	>10	>10

Nestekaasu	Suhteellinen virhe [%]		
	Esiref.	Syöttöm.	Jälkiref.
Kokonaisvirtaus	5,0	5,0	5,0
Hiili	5,9	5,8	5,8
Vety	8,6	8,6	8,4
Rikki	-	-	-
Happi	-	-	-

Petroli	Suhteellinen virhe [%]		
	Esiref.	Syöttöm.	Jälkiref.
Kokonaisvirtaus	5,0	5,0	5,0
Hiili	6,4	6,3	6,3
Vety	8,8	8,8	8,8
Rikki	9,4	9,3	9,3
Happi	5,3	5,2	5,2

KA	Suhteellinen virhe [%]		
	Esiref.	Syöttöm.	Jälkiref.
Kokonaisvirtaus	5,5	5,2	5,2
Hiili	6,4	6,3	6,3
Vety	9,0	8,7	8,9
Rikki	9,4	9,1	9,3
Happi	5,3	5,2	5,2

Polttokaasu	Suhteellinen virhe [%]		
	Esiref.	Syöttöm.	Jälkiref.
Kokonaisvirtaus	5,0	5,0	5,0
Hiili	6,9	6,8	6,8
Vety	9,4	9,3	9,4
Rikki	10,8	11,4	11,5
Happi	>10	>10	>10

Bensiini	Suhteellinen virhe [%]		
	Esiref.	Syöttöm.	Jälkiref.
Kokonaisvirtaus	5,0	5,0	5,0
Hiili	5,8	5,2	5,2
Vety	9,0	8,9	8,9
Rikki	9,4	9,3	9,3
Happi	-	-	-

KAK	Suhteellinen virhe [%]		
	Esiref.	Syöttöm.	Jälkiref.
Kokonaisvirtaus	5,2	5,2	5,2
Hiili	6,4	6,3	6,3
Vety	9,0	8,9	8,8
Rikki	9,4	9,3	9,3
Happi	5,3	-	-

Pohjaöljy	Suhteellinen virhe [%]		
	Esiref.	Syöttöm.	Jälkiref.
Kokonaisvirtaus	5,0	5,0	5,0
Hiili	6,4	6,3	6,3
Vety	8,9	8,9	8,9
Rikki	9,4	9,3	9,3
Happi	5,3	5,2	5,2

Liite 2. Kuvat joissa on esitetty virhe tuotteista puuttuvan rikin ja hapen määrälle koeajossa, jossa on suurin virhe.

Rikkitaseen kuvassa virhe on esitetty jälkireferenssikoeajolle (absoluuttinen laskennallinen virhe n. 19 %) ja happitasekuvassa esireferenssikoeajolle (absoluuttinen laskennallinen virhe noin 25 %).

